

2

Methode
zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit
verdünnter Electrolyte mittelst
des Condensators
und
Untersuchung
über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes
für verdünnte Electrolyte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde
vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

KARL SULZBERGER

von Winterthur.

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. A. KLEINER und

Prof. Dr. A. MEYER.

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann

1889.

3

Methode
zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit
verdünnter Electrolyte mittelst
des Condensators
und
Untersuchung
über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes
für verdünnte Electrolyte.

—❧—
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde
vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ZÜRICH

von

KARL SULZBERGER

von Winterthür.

Begutachtet von den Herren

Prof. Dr. A. KLEINER und

Prof. Dr. A. MEYER.

—❧—
Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann

1889.

Monographie

zur Bestimmung der Leitungsrichtung
veränderter Elektrolyse mittelst
des Galvanometers

von

Unterzeichnet

der die Leitung des Stromes bestimme
für veränderte Elektrolyse

—

Monographie

zur Bestimmung der Leitungsrichtung
veränderter Elektrolyse mittelst
des Galvanometers

von

Unterzeichnet

von

HARL. SUTHERLAND

aus Glasgow

Verlag von
J. & J. Mackenzie
Glasgow

Preis 1/6

und in London

1854

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. F. Weber

aus Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Verlag von F. Weber

Heft 1

Prof. Dr. H. F. Weber

aus der Zeit der Entstehung

Verlag

I.

Methode

zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit

verdünnter Electrolyte

mittelst des Condensators.

Methode

zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit

verdünnter Electrolyte

mittels des Condensators

§ 1.

Einleitung.

Von all' den vielen Methoden, die zur Widerstandsmessung von Electrolyten schon aufgestellt worden sind, wird wohl gegenwärtig — wenigstens in Deutschland — diejenige von *F. Kohlrausch*¹⁾ am meisten angewandt. Das Wesentliche derselben besteht darin, dass in der *Wheatstone*'schen Brückencombination zur Verhinderung der Polarisirung der constante Strom durch Wechselströme, sowie dem entsprechend das Galvanometer des Brückenzweiges durch ein Dynamometer oder Telephon ersetzt ist. *Kohlrausch* selbst hat diese Methode zu ausgedehnten Messungen über Leitungsfähigkeit von Electrolyten benutzt²⁾. Neben den grossen Vorzügen, namentlich dem der Einfachheit der Ausführung, haftet aber doch der Methode ein Uebelstand an, der die Genauigkeit derselben unter Umständen gefährden kann, nämlich das Auftreten von Selbstinduction in den Spulen der Vergleichswiderstände in Folge der Anwendung von Wechselströmen. Diese Widerstände sind nun zwar „zur Verhinderung der Selbstinduction“ allerdings bifilar gewickelt; aber es ist erwiesen, dass

¹⁾ *F. Kohlrausch* Wied. Ann. 11, pag. 653.

²⁾ *Kohlrausch* und *Grottrian* Pogg. Ann. 154, p. 1; *F. Kohlrausch* Pogg. Ann. 159, p. 233; *F. Kohlrausch* Wied. Ann. 6, p. 1; *id.* Wied. Ann. 26, pag. 161 (im folg. mit l. c. bezeich.)

durch bifilare Wickelung die Selbstinduction nicht vollständig zum Verschwinden gebracht, sondern nur unter gewisse Grenzen herabgedrückt werden kann¹⁾. Ein Rest bleibt immer noch da; nur kann derselbe bei geringen Widerständen (mit relat. wenig Windungen) praktisch genommen als verschwindend klein betrachtet werden. Haben wir es dagegen mit sehr grossen Widerständen (mit vielen Windungen) zu tun, wie solche bei Messungen von stark verdünnten Salzlösungen angewandt werden müssen, so ist sehr wohl die Möglichkeit vorhanden, dass bei der Anwendung von Wechselströmen eine merkliche Selbstinduction sich geltend machen kann. Dass aber in einem solchen Falle eine Widerstandsmessung nach dem gewöhnlichen Verfahren der *Wheatstone*'schen Brücke illusorisch wird, ist klar; denn die dafür notwendige Voraussetzung, dass ausser der electromotorischen Kraft im Hauptzweige keine weitem electromot. Kräfte vorkommen sollen, wird sodann nicht mehr erfüllt. Wie beträchtlich solche durch Selbstinduction in den Widerstandsspulen hervorgerufene Fehler unter Umständen werden können, lässt sich aus einer Untersuchung über die Anwendung von Wechselströmen zur Widerstandsbestimmung von Electrolyten von *Bouty* und *Foussereau*²⁾ ansehen. Sie fanden nämlich, wenn 3 Zweige der *Wheatstone*'schen Brücke je 10,000 Q. E. (aus bifilar gewickelten Spulen bestehend) enthielten, der 4. dagegen durch einen gleich grossen electrolytischen Widerstand dargestellt war, bei der Anwendung von Wechselströmen einen Fehler von 7 0/0

¹⁾ Siehe: *H. F. Weber*: Ueber Selbstinduction von bifilar gewickelten Rollen, Sitzungsber. d. Berlin. Akad. 1886, p. 511.

²⁾ *Bouty* und *Foussereau* Journ. de Phys. 2^{ser.}, tome IV (1885) pag. 419.

für die Widerstandsmessung des Electrolyten; wurden entsprechend 100,000 Q. E. in jeden Zweig gesetzt, sogar 200/o.

Es scheint nun allerdings, dass bei den oben angeführten Widerstandsmessungen von *F. Kohlrausch*, selbst in den extremen Fällen der grössten Verdünnungen — die Vergleichswiderstände betrugen im Maximum 2000 Q. E. — kein beträchtlicher Einfluss der Selbstinduction sich geltend gemacht hat. Man kann durch folgende Betrachtung zu diesem Schlusse gelangen. Aus dem angeführten Beispiel von Chlorkalium¹⁾ geht hervor, dass jeder Flüssigkeitswiderstand mit Hülfe mehrerer, verschieden grosser Vergleichswiderstände, wie z. B. 2000, 1000 und 500 Q. E., gemessen wurde. Nun ist aber anzunehmen, dass letztere auch wesentlich verschiedene Coeffizienten der Selbstinduction besitzen. Im Falle eines bemerkbaren Auftretens derselben müssten daher die einzelnen Messungen einer solchen Serie mit verschieden grossen Fehlern behaftet sein, also in einem bestimmten Sinne Unterschiede aufzuweisen haben. Solche Abweichungen sind jedoch, wie sich aus einer Vergleichung der angeführten Resultate ergibt, nicht zu bemerken²⁾.

¹⁾ l. c. pag. 186.

²⁾ Im übrigen sind die Widerstandsmessungen von Electrolyten mittelst Wechselströmen auch schon durch Vergleichung mit solchen, bei denen constante Ströme angewandt wurden, controlirt worden: 1) von *Tolliger* Wied. Ann. 1, pag. 510, 2) von *Ostwald* Journ. f. prakt. Chemie 31, pag. 219 (für grössere Concentrationen), 3) von *Sheldon* Wied. Ann. 34, pag. 122 für sehr verdünnte Salzlösungen. Die Resultate haben sich, soweit zu erwarten war, als identische herausgestellt; namentlich ist in der letztgen. Arbeit, wo die Messungen mit constantem und wechselndem Strome unmittelbar nacheinander an der nämlichen Lösung ausgeführt wurden, die Uebereinstimmung eine vollkommene zu nennen.

Immerhin ist doch zu constatiren, dass das Bestreben, allzu grosse Vergleichswiderstände der Selbstinduction wegen zu vermeiden, für die extremen Fälle, wo Flüssigkeitswiderstände von beinahe 100,000 Q. E. zu messen waren, das sehr ungünstige Verhältniss von 1:50 auf dem Messdraht zur Folge hatte. Ferner dürfte wohl bei der Beurtheilung der Methode von *F. Kohlrausch* auch der Umstand nicht ausser Acht gelassen werden, dass die genaue Bestimmung und das Constant-erhalten der relativ so geringen Widerstandscapacitäten der Flüssigkeitsgefässe¹⁾, wie sie zur Vermeidung allzu grosser Widerstände bei verdünnten Lösungen nötig sind, nicht unbedeutende Schwierigkeiten bereiten müssen und daher die Ausführung des Messverfahrens ziemlich compliciren können.

Es möchte daher wohl der Mühe wert erscheinen, noch weitere, von den erwähnten Uebelständen freie Messmethoden, spez. für die extremen Fälle der stark verdünnten Electrolyte zu erproben, und als ein solcher Versuch mag die vorliegende Arbeit aufgefasst werden. Sie hat daher weniger den Zweck, neue Resultate über Leitungsfähigkeit von Salzlösungen zu produciren, sondern vielmehr die betreffende Methode an einigen Beispielen (spez. Zink- und Kupfersulfat) auszuführen und damit auf ihre Zuverlässigkeit und praktische Verwendung zu prüfen.

Die Laboratoriumsarbeiten fallen in die Jahre 1887 und 88; die Anregung zur Behandlung der Methode ist von Herrn Prof. Dr. *H. F. Weber* ausgegangen. Ich ergreife hier zugleich die Gelegenheit, um auch an dieser Stelle diesem meinem hochverehrten Lehrer für

¹⁾ Siehe Widerstandscapacität § 4 b) 2).

die bereitwillige Unterstützung sowohl während meiner Arbeit, als auch bei meiner wissenschaftlichen Ausbildung überhaupt meinen besten Dank auszusprechen.

Schliesslich möchte ich noch anführen, dass im „Leitfaden für praktische Physik“ von *F. Kohlrausch*¹⁾ eine Methode zur Messung grosser Widerstände (von *Siemens*) angegeben, die mit der hier zu entwickelnden den nämlichen theoretischen Ausgangspunkt besitzt, in der praktischen Ausführung sich jedoch wesentlich davon unterscheidet. Ferner findet in einer Arbeit von *Cohn*²⁾ dasselbe Princip zur Vergleichung der Capacitäten von Condensatoren und Messung von Zeitdifferenzen Anwendung.

¹⁾ 7. Aufl. 1887, pag. 295.

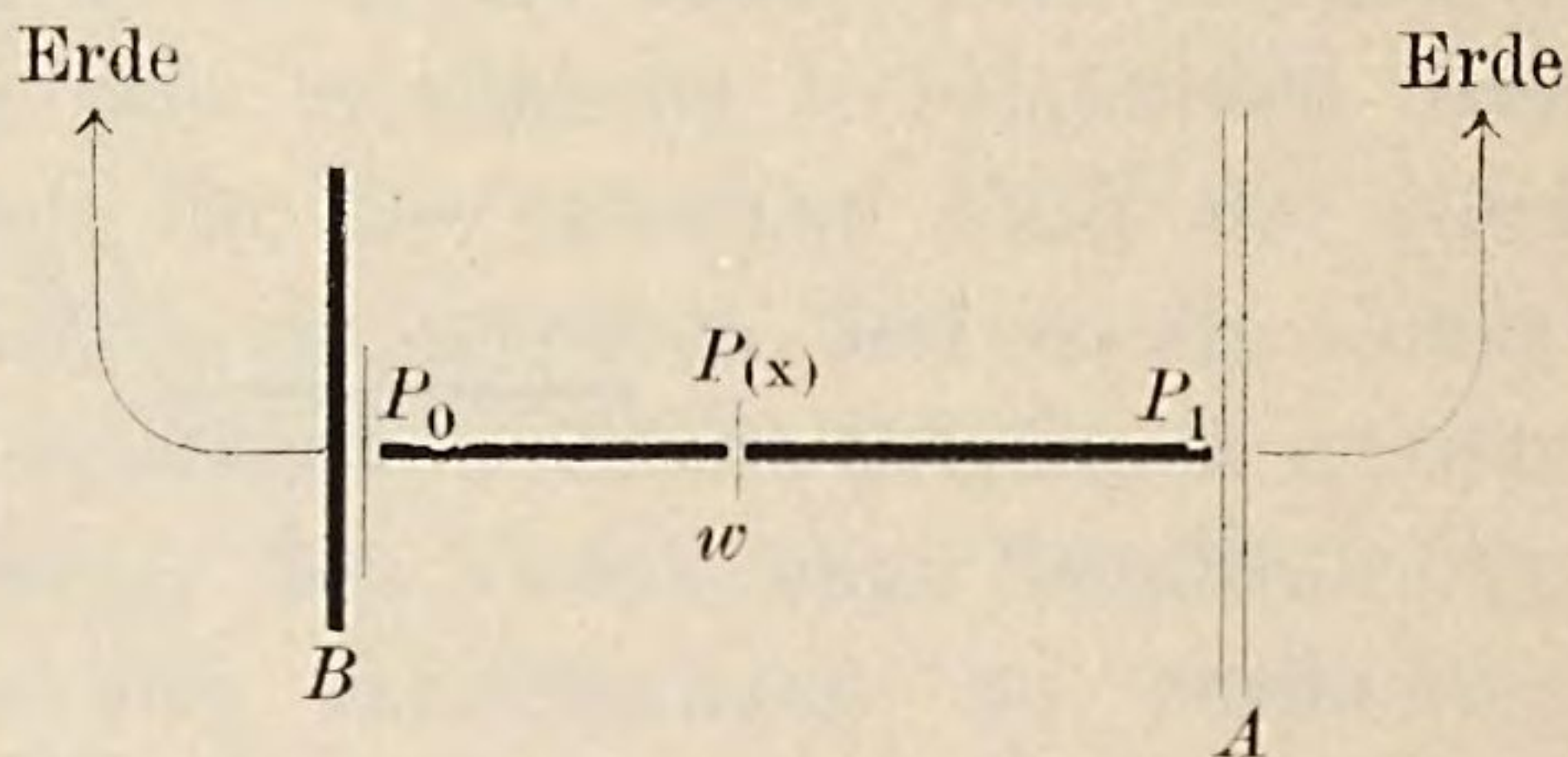
²⁾ *Cohn*, Wied. Ann. 21, pag. 660.

§ 2.

Theorie.

Die vorliegende Methode gründet sich auf die That-
sache, dass die electriche Ladungsmenge, welche in einen
gegebenen Condensator einfließt, nach angebbaren Ge-
setzen von Ladungszeit und Widerstand der Zuleitung
abhängt.

Wir haben da-
her zu entwickeln
den Ladungsvor-
gang eines Con-
densators (A) von
gegebener Capaci-
tät C nach neben-



stehender Disposition, wobei P_0 das ladende, electriche
Potential eines galvanischen Elementes (B) und w den
Widerstand der B mit A verbindenden Leitung be-
zeichnen sollen. Es gilt dann für irgend einen Quer-
schnitt der Leitungsbahn mit der Abscisse x , wenn P
das Potential, k die electr. Leitungsfähigkeit und q
den Querschnitt von w an der betreffenden Stelle be-
deuten:

$$\text{Stromstärke } i = k \cdot q \cdot K,$$

wo K die totale electr. Kraft auf die electr. Menge

Eins bedeutet. Letztere ist aber gleich dem Potentialgefälle $-\frac{dP}{dx}$ plus der Wirkung der Selbstinduction $= z$. Daraus ergibt sich:

$$i \cdot \frac{dx}{k \cdot q} = -dP + z \cdot dx \quad 1)$$

Setzt man voraus, dass die electr. Capacität von w verschwindend klein sei, wie dies bei einer dünn-cylindrischen, nicht allzulangen Leitungsbahn der Fall ist, so muss i von x unabhängig sein. Führt man also eine Integration über die ganze Leitung hin aus, so wird

$$\int i \left(\frac{dx}{q \cdot k} \right) = i \cdot w, \quad \int z dx \text{ (weil nur von der Selbstinduction abhängig)} = Q \left(-\frac{di}{dt} \right), \text{ wenn } Q \text{ den Coefficienten der}$$

Selbstinduction der Leitung, $\frac{di}{dt}$ die Ableitung von i nach der Zeit t bezeichnet. Die Gleichung 1) gestaltet sich dadurch um in:

$$i \cdot w + Q \cdot \frac{di}{dt} - P_0 + P_1 = 0 \quad 2)$$

wobei P_1 das Potential am Ende der Leitungsbahn, also an der ersten Belegung des Condensators bedeutet. Wir differentiren nach t und multipliciren mit C (der Capacität)

$$C \frac{di}{dt} \cdot w + Q \cdot C \cdot \frac{d^2i}{dt^2} + C \frac{dP_1}{dt} = 0 \quad 3)$$

P_1 lässt sich aber ausdrücken durch i ; es ist nämlich die Zunahme der electr. Menge an der Belegung des Condensators im Zeitelement dt gleich:

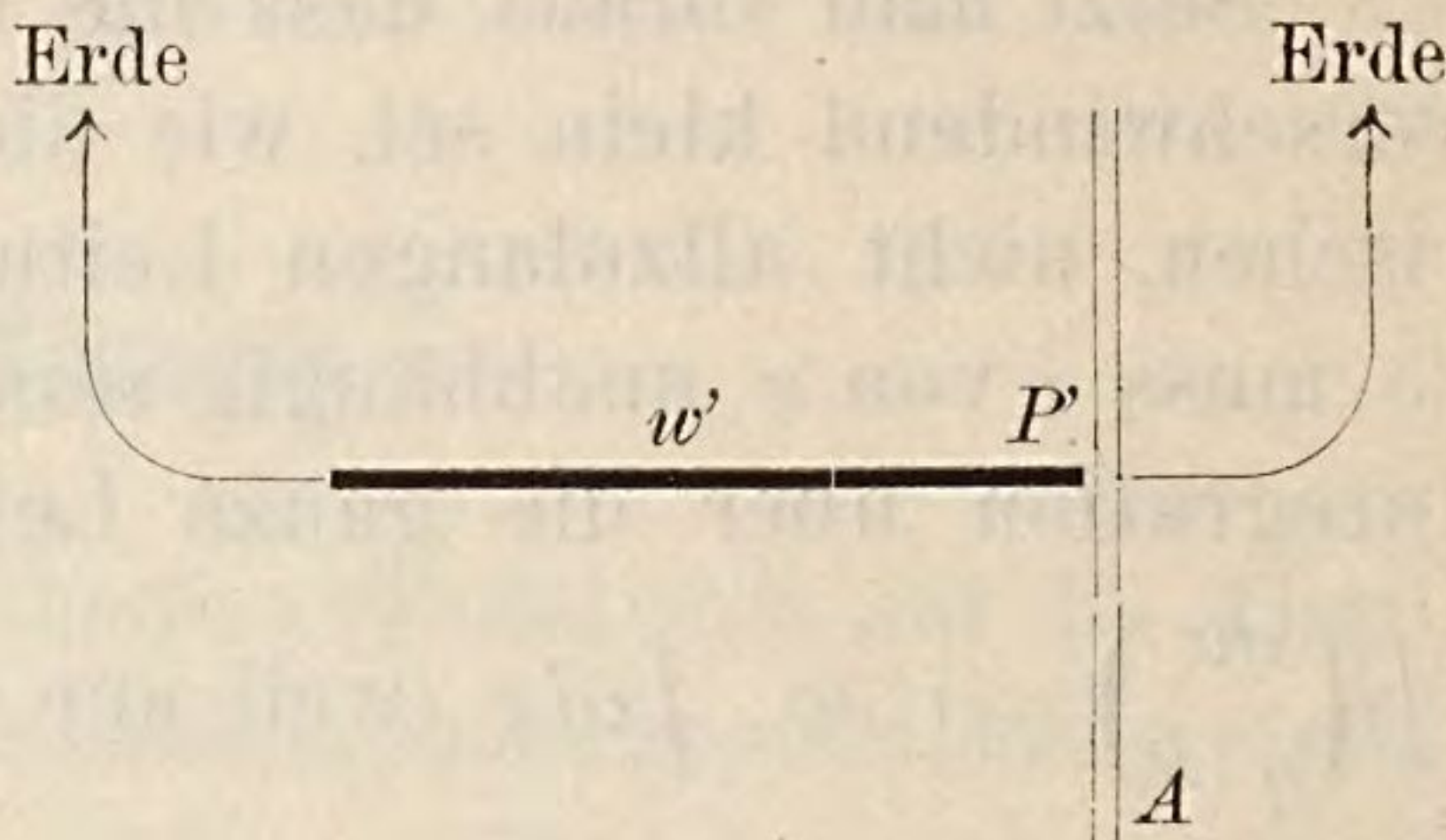
$$i \cdot dt = C \cdot \left(\frac{dP_1}{dt} \right) dt, \text{ also } C \cdot \left(\frac{dP_1}{dt} \right) = i$$

In 3) eingesetzt ergibt schliesslich nach Umformung:

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \frac{w}{Q} \cdot \frac{di}{dt} + \frac{i}{C \cdot Q} = 0 \quad 4)$$

die Differentialgleichung des Ladungsstromes.

Genau das nämliche Resultat erhalten wir für den Entladungsstrom i' , wenn wir die Ladung des Condensators zur Erde (deren Potential gleich Null) abgehen lassen. Ist P' das Potential der einen Belegung zu irgend einer Zeit t und werden die entsprechenden Grössen ebenso mit k' , q' u. s. w. bezeichnet, so gilt für die Stromstärke:



$$i' = k' \cdot q' \left(-\frac{dP'}{dx} + z' \right) \quad 1')$$

Durch Integration über die ganze Leitungsbahn von $P = P'$ bis $P = 0$ ergibt sich wiederum:

$$i' \cdot w' + Q' \cdot \frac{di'}{dt} - P' = 0 \quad 2')$$

Aus der Abnahme der electr. Menge an der Condensatorbelegung kann die Relation aufgestellt werden:

$$C \cdot \left(-\frac{dP'}{dt} \right) \cdot dt = i' \cdot dt \quad \text{oder} \quad -C \cdot \frac{dP'}{dt} = i',$$

und somit entsprechend Gleichung 4) nach analogen Umformungen:

$$\frac{d^2 i'}{dt^2} + \frac{w'}{Q'} \cdot \frac{di'}{dt} + \frac{i'}{C \cdot Q'} = 0 \quad 4')$$

als Differentialgleichung des Entladungsstromes.

Als Integral von 4) erhalten wir entweder:

$$i = M_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + M_2 \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad 5)$$

wobei $\lambda_1 = \frac{w}{2Q} - \sqrt{\frac{w^2}{4Q^2} - \frac{1}{Q \cdot C}}$ und

$$\lambda_2 = \frac{w}{2Q} + \sqrt{\frac{w^2}{4Q^2} - \frac{1}{Q \cdot C}},$$

wenn $\frac{w^2}{4Q^2} > \frac{1}{Q \cdot C}$ oder $1 > \frac{4Q}{w^2 \cdot C}$ 5a)

oder $i = N_1 \cdot e^{-\frac{w}{2Q} \cdot t} \cdot \sin \left(\sqrt{\frac{1}{Q \cdot C} - \frac{w^2}{4Q^2}} \times t \right)$
 $+ N_2 \cdot e^{-\frac{w}{2Q} \cdot t} \cdot \cos \left(\sqrt{\frac{1}{Q \cdot C} - \frac{w^2}{4Q^2}} \times t \right)$ 6)

wenn $1 < \frac{4Q}{w^2 \cdot C}$ 6a)

Bei den ausgeführten Messungen wurden die Dispositionen derart getroffen, dass Gleich. 5) für den Ladungsstrom galt. Es waren nämlich folgendes die Grössenordnungen der massgebenden Constanten in absolutem electromagnetischem Masse:

$$C = 5 \times 10^{-15}$$

$$w = 10^{15} \text{ im Mittel (vergl. pag. 43) und}$$

$$Q = 5 \times 10^3 \text{ (ungef. obere Grenze)}^1),$$

daher $\frac{4Q}{w^2 \cdot C} = 4 \times 10^{-12} < 1$

¹⁾ Es muss nämlich für einen ausgestreckten Leiter von der Länge l und dem Durchmesser $2r$ der Coefficient Q von der Form $2l \left(\log^{\text{nat}} \left(\frac{l}{r} \right) - 0.7 \right)$ sein, und für den gegebenen Fall betrug l (mit Zuleitungsdrähten) circa 300 cm. und $r = 0.05$ cm.

Zur Bestimmung der Constanten in Gleich. 5) setzen wir voraus, dass für $t = 0$ auch $i = 0$, d. h. wir fangen die Zeit vom Beginn des Stromschlusses an zu zählen. Also ergibt sich nach 5)

$$M_2 = -M_1 \quad \text{und Gleich. 5) reducirt sich auf}$$

$$i = M_1 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad 7)$$

Wird ferner in Gleich. 2) der Wert für i aus 7) eingesetzt, so ist:

$$P_0 - P_1 = M_1 \cdot w \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$$

$$+ Q \cdot M_1 \cdot (-\lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 t}).$$

Nun ist aber auch für $t = 0$ $P_1 = 0$, wenn nämlich ursprünglich der Condensator keine Ladung enthielt, also

$$P_0 = Q \cdot M_1 (-\lambda_1 + \lambda_2) \quad \text{oder} \quad M_1 = \frac{P_0}{Q(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

Substituiren wir die Werte für λ_1 und λ_2 , so wird nach Reduction:

$$M_1 = \frac{P_0}{\sqrt{w^2 - \frac{4Q}{C}}} = \frac{P_0}{w} \quad 8)$$

da $4Q/C$ ($\frac{2}{5} \times 10^9$) gegenüber w^2 (10^{30}) als verschwindend klein vernachlässigt werden kann.

Ferner können vereinfacht werden:

$$\lambda_1 = \frac{w}{2Q} \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4Q}{w^2 \cdot C}}\right)$$

durch Entwicklung der Wurzel und Vernachlässigung der höhern Potenzen von $4Q/w^2 \cdot C$ (4×10^{-12}):

$$\lambda_1 = \frac{w}{2Q} \left(1 - \left(1 - \frac{2Q}{w^2 \cdot C} \right) \right) = \frac{1}{C \cdot w} \quad 9)$$

$$\text{ebenso } \lambda_2 = \frac{w}{2Q} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4Q}{C \cdot w^2}} \right) = \frac{w}{Q} \left(1 - \frac{Q}{C \cdot w^2} \right) = \frac{w}{Q} \quad 10)$$

weil $Q/w^2 \cdot C (10^{-12})$ gegenüber 1 verschwindend klein.

Somit verwandelt sich Gl. 7) mit Berücksichtigung von 8), 9) und 10) in:

$$i = \frac{P_0}{w} \left(e^{-\frac{t}{w \cdot C}} - e^{-\frac{w}{Q} \cdot t} \right) \quad 11)$$

Bilden wir diejenige electr. Menge e_{t_1} , die in der Zeit t_1 , während welcher sich das Element B mit dem Condensator A durch den Widerstand w in leitender Verbindung befinden soll, in den Condensator eingeflossen ist:

$$\begin{aligned} e_{t_1} &= \int_{t=0}^{t=t_1} i dt = \frac{P_0}{w} \left[\left(w \cdot C - w \cdot C \cdot e^{-\frac{t_1}{w \cdot C}} \right) - \left(\frac{Q}{w} - \frac{Q}{w} \cdot e^{-\frac{w}{Q} \cdot t_1} \right) \right] \\ &= P_0 \cdot C \left(1 - e^{-\frac{t_1}{w \cdot C}} \right) - \frac{P_0 \cdot Q}{w^2} \left(1 - e^{-\frac{w}{Q} t_1} \right) \quad 12) \end{aligned}$$

Aus der Vergleichung der Werte C und Q/w^2 lässt sich ersehen, dass, falls t_1 nicht allzuklein (im gegebenen Falle nicht unter einer Grössenordnung von 10^{-8}), das 2. Glied verschwindend klein gegenüber dem 1. ist¹⁾, also

$$e_{t_1} = P_0 \cdot C \left(1 - e^{-\frac{t_1}{w \cdot C}} \right) = E \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_1}{w \cdot C}} \right), \quad 13)$$

¹⁾ Allgemein wird, wenn Q gegenüber w und $\frac{1}{w \cdot C}$ gegenüber $\frac{w}{Q}$ klein ist, das Verhältniss des 2. zum 1. Teil verschwindend klein für $t_1 > \frac{1}{z} \cdot \frac{Q}{w}$, wobei z eine Zahl, die gegen 1 vernachlässigt werden kann, bedeutet; für $t = 10^{-8}$ ergibt sich spez. $\frac{1}{2} \times 10^{-3}$ für 2/1.)

wenn wir $P_0 \cdot C = E$ setzen. Es ist dann E diejenige electr. Menge, welche in den Condensator eingeflossen während der Zeit $t_1 = 0$ bis $t_1 = \infty$ oder, was praktisch genommen auf das Nämliche herauskommt, von $t_1 = 0$ bis zu der Zeit T , zu welcher $e^{-T/w \cdot C}$ verschwindend klein gegenüber 1 geworden. Zur Bestimmung von T gilt, wenn die Zahl N so gewählt ist, dass $e^{-N} = 0$ gegenüber 1:

$$T \geq w \cdot C \cdot N \quad 14)$$

Aus dieser Relation ist ersichtlich, dass durch Verminderung von w die Ladungszeit T beliebig klein gemacht werden kann, was für die praktische Bestimmung von E verwertet wurde (vergl. pag. 37).

Wir bilden ferner die Differenz zwischen der Gesamtladung E und der während der Zeit t_1 erfolgten:

$$E - e_{t_1} = E \cdot e^{-\frac{t_1}{w \cdot C}}; \quad 15)$$

dann gilt für eine weitere Ladungszeit t_2 :

$$E - e_{t_2} = E \cdot e^{-\frac{t_2}{w \cdot C}} \quad 16)$$

Durch Division von 15) durch 16) und Logarithmiren des Resultates ergibt sich schliesslich:

$$w = \frac{t_2 - t_1}{\log^{\text{nat}} \left(\frac{E - e_{t_1}}{E - e_{t_2}} \right) \cdot C} \quad 17)$$

Diese Formel gibt uns die Möglichkeit, den Widerstand w in absolutem Masse bestimmen zu können. Dazu ist nötig, dass 1.) die electr. Capacität des Condensators C in absolutem Masse gegeben sei, 2.) die Ladungszeiten t_1 und t_2 absolut bestimmt, sowie 3.) die

entsprechenden electr. Ladungsmengen e_{t_1} , e_{t_2} und E relativ¹⁾ gemessen werden können. Das letztere geschieht mittelst Entladung des geladenen Condensators durch ein Galvanometer. Wir stellen darüber folgende theoretische Untersuchung an. Nach Gleichung 4') entsprechend 5) bis 6a) ergibt sich nach gegebenen Dispositionen:

Widerstand des Galvanometers $w' = 2 \times 10^{12}$ und
Coefficient der Selbstinduction $Q' = 2 \times 10^9$

$$\frac{4Q'}{w'^2 \cdot C} = \frac{2}{5} < 1$$

also 1. Fall (Gl. 5) für die Form des Entladungsstromes:

$$i' = M'_1 \cdot e^{-\lambda'_1 t} + M'_2 \cdot e^{-\lambda'_2 t} \quad 18)$$

oder analog früherem, da für $t = 0$, $i' = 0$:

$$i' = M'_1 \left(e^{-\lambda'_1 t} - e^{-\lambda'_2 t} \right) \quad 19)$$

Ferner ist für $t = 0$: $P' = P'_0$ (Potential der ursprünglichen Ladung), daher:

$$M'_1 = \frac{P'_0}{\sqrt{w'^2 - \frac{4Q'}{C}}} \quad (\text{vergl. 8}), \text{ also}$$

$$i' = \frac{P'_0}{\sqrt{w'^2 - \frac{4Q'}{C}}} \left(e^{-\lambda'_1 t} - e^{-\lambda'_2 t} \right) \quad 20)$$

¹⁾ Eine absol. Bestimmung ist nicht nöthig, da ja nur das Verhältniss im Resultat vorkommt.

²⁾ Für den 2. Fall wäre unter den nämlichen Voraussetzungen:

$$N'_2 = 0, \quad N'_1 = \frac{P'_0}{\sqrt{\left(\frac{Q'}{C} - \frac{w'^2}{4}\right)}} \quad \text{und somit}$$

$$i' = \frac{P'_0}{\sqrt{\frac{Q'}{C} - \frac{w'^2}{4}}} \cdot e^{-\frac{w'}{2Q'} \cdot t} \cdot \sin \left(\sqrt{\frac{1}{Q' \cdot C} - \frac{w'^2}{4Q'^2}} \cdot t \right).$$

wobei

$$\lambda'_1 = \frac{w'}{2Q'} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4Q'}{w'^2 \cdot C}} \right) \text{ und } \lambda'_2 = \frac{w'}{2Q'} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4Q'}{w'^2 \cdot C}} \right)$$

Da λ'_1 kleiner als λ'_2 , so ist für das Verschwinden von i' das Glied $e^{-\lambda'_1 t}$ in erster Linie massgebend. Bezeichnen wir also die Entladungszeit T' als diejenige Zeit, nach deren Ablauf i' von seinem Maximalwert bis auf eine dazu verschwindend kleine Grösse herabgesunken ist, und wird die Zahl N' so gewählt, dass $e^{-N'} = 0$ gegenüber 1 erscheint, so ist

$$T' \geq N' \cdot \frac{2Q'}{w'} \cdot \frac{1}{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4Q'}{w'^2 \cdot C}} \right)} \quad 21)$$

Für den gegebenen Fall ist, wenn $N' = 7$ gesetzt wird, $T' \geq 0.06^{\text{sec.}}$

Es ist nun bekannt, dass im allgemeinen die electr. Menge j eines temporären Stromes durch den ersten Ausschlag u_1 des Magneten eines eingeschalteten Galvanometers in einfacher Art gemessen werden kann unter der Bedingung, dass die Stromdauer gegenüber der Schwingungsdauer τ des Magneten verschwindend klein ist; nämlich:

$$j = \frac{Q_0}{M \cdot G \cdot \tau} \cdot \sqrt{\lambda^2 + \pi^2} \cdot e^{\pi} \cdot \arctg \left(\frac{\pi}{\lambda} \right) \cdot u_1 \quad 22)$$

wenn Q_0 das Trägheitsmoment des schwingenden Magneten, M das magnet. Moment desselben, λ das loga-

rithmische Dekrement der Schwingungen und G die Constante des Galvanometers bedeutet.

Nun wird jedoch im gegebenen Fall, wie in ähnlichen, bei denen grosse Selbstpotentiale in der Leitung vorkommen, die obige Bedingung nicht genau erfüllt; nämlich $\tau = 15^{\text{sec}}$ gegenüber 0.06^{sec} ergibt $1/250$. Es lässt sich aber zeigen, dass dennoch eine Messung durch den ersten Ausschlag gestattet ist, wenn nur gewisse Voraussetzungen gemacht werden dürfen, wie solche nach getroffenen Dispositionen bei den vorliegenden Widerstandsmessungen zutreffen.

Es sei gegeben die Stromgleichung 20) in der abgekürzten Form:

$$i = i_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad 23)$$

Ferner sei mit D die Constante der Dämpfung des Galvanometers und mit H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus bezeichnet; dann lautet die Differentialgleichung der Bewegung des Galvanometermagneten mit dem Ausschlag u , falls u nur ein kleiner Winkel ist:

$$Q_0 \cdot \frac{d^2 u}{dt^2} + D \cdot \frac{du}{dt} + M \cdot H \cdot u = M \cdot G \cdot i_0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad 24)$$

Treffen wir die Abkürzungen:

$$\frac{D}{Q_0} = 2a; \quad \frac{M \cdot H}{Q_0} = b \quad \text{und} \quad \frac{M \cdot G \cdot i_0}{Q_0} = c, \quad \text{sowie} \quad \sqrt{b - a^2} = \beta,$$

$(a - \lambda_1)^2 + \beta^2 = N_1$ und $(a - \lambda_2)^2 + \beta^2 = N_2$, so kann Gl. 24) geschrieben werden:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + 2a \cdot \frac{du}{dt} + b \cdot u = c \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad 24a)$$

Die reducirte Differentialgleichung lautet;

$$\frac{d^2u}{dt^2} + 2a \cdot \frac{du}{dt} + b \cdot u = 0$$

und deren partielle Integrale:

$$u_1 = e^{-at} \cdot \sin \beta t \text{ und } u_2 = e^{-at} \cos \beta t.$$

Daraus leitet sich das allgemeine Integral der Gleichung 24a) ab:

$$u = u_1 \cdot \left(M_1 + \int \frac{c \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right)}{u_2 \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{u_1}{u_2} \right)} \cdot dt \right) \\ + u_2 \cdot \left(M_2 + \int \frac{c \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right)}{u_1 \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{u_2}{u_1} \right)} \cdot dt \right)$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$u = M_1 \cdot e^{-at} \cdot \sin \beta t + M_2 \cdot e^{-at} \cdot \cos \beta t + c \left[\frac{e^{-\lambda_1 t}}{N_1} - \frac{e^{-\lambda_2 t}}{N_2} \right] \quad 25)$$

Zur Bestimmung der Constanten setzen wir für $t = 0: u = 0$, also nach 25):

$$0 = M_2 + c \cdot \left[\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2} \right] \text{ oder } M_2 = -c \left[\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2} \right] \quad 26)$$

Ferner ist für $t = 0$ auch $\frac{du}{dt} = 0$. Daraus ergibt sich:

$$0 = M_1 \cdot \beta - M_2 \cdot a + c \cdot \left[-\frac{\lambda_1}{N_1} + \frac{\lambda_2}{N_2} \right] \text{ oder} \\ M_1 = \frac{c}{\beta} \cdot \left(\frac{\lambda_1 - a}{N_1} - \frac{\lambda_2 - a}{N_2} \right) \quad 27)$$

Also geht Gleichung 25) über in:

$$u = c \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\lambda_1 - a}{N_1} - \frac{\lambda_2 - a}{N_2} \right) \cdot e^{-at} \sin \beta t \right. \\ \left. - \left(\frac{1}{N_1} - \frac{1}{N_2} \right) \cdot e^{-at} \cdot \cos \beta t + \left(\frac{e^{-\lambda_1 t}}{N_1} - \frac{e^{-\lambda_2 t}}{N_2} \right) \right] \quad 28)$$

Wir machen nun die Voraussetzung, dass zu vernachlässigen sei:

1) a gegenüber λ_1 und λ_2 und

2) β^2 gegenüber λ_1^2 und λ_2^2 , was im gegebenen Falle zutrifft. Es ist nämlich der Grössenordnung nach:

$\lambda_1 = 10^2$, $\lambda_2 = 9 \times 10^2$, $a = \frac{\lambda}{\tau} = \frac{2}{25}$, $\beta = \frac{\pi}{\tau} = \frac{1}{5}^1$; daher sind die Verhältnisse 1) $1/1250$ oder $1/11250$ und 2) $1/250000$ oder $1/2250000$. In Folge dieser Vernachlässigungen reduciren sich: $N_1 = (a - \lambda_1)^2 + \beta^2 = \lambda_1^2 + \beta^2 = \lambda_1^2$ und $N_2 = \lambda_2^2$. Daher verwandelt sich Gl. 28) in:

$$u = c \left[\frac{1}{\beta} \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \right) \cdot e^{-at} \cdot \sin \beta t \right. \\ \left. - \left(\frac{\lambda_2^2 - \lambda_1^2}{\lambda_1^2 \cdot \lambda_2^2} \right) \cdot e^{-at} \cdot \cos \beta t + \frac{1}{\lambda_1^2} \cdot e^{-\lambda_1 t} - \frac{1}{\lambda_2^2} \cdot e^{-\lambda_2 t} \right] \quad 29)$$

Aus der Grössenordnung der Constanten ersieht man, dass für gegebene Verhältnisse die beiden letzten Glieder nach sehr kurzer Zeit gegenüber den beiden ersten verschwindend klein werden. In unserm Falle sind nämlich folgende Proportionen der Glieder:

¹⁾ Für das stromlose Galvanometer ist nämlich:

$u = C \cdot e^{-at} \cdot \sin \beta t$; daher $\beta = \frac{\pi}{\tau}$; ferner gilt für die Maxima

von u : $u_{\max}^{(k)} = C \cdot \frac{\beta}{\sqrt{a^2 + \beta^2}} \cdot e^{-\frac{a}{\beta} \cdot (\arctg(\frac{\beta}{a}) + k \cdot \pi)}$; daher

$\log^{\text{nat}} \left(\frac{u^{(k)}}{u^{(k+1)}} \right) = \lambda = a \cdot \frac{\pi}{\beta}$, also $a = \frac{\lambda}{\tau}$. λ ist im gegeb. Fall = 1.2.

$$\begin{aligned}
 1. \text{ Glied} & \quad 500 \times 10^{-4} \times e^{-\frac{2t}{25}} \times \sin\left(\frac{t}{5}\right) \\
 2. \text{ Glied} & \quad 10^{-4} \times e^{-\frac{2t}{25}} \times \cos\left(\frac{t}{5}\right) \\
 3. \text{ Glied} & \quad 10^{-4} \times e^{-10^2 t} \\
 4. \text{ Glied} & \quad 0.01 \times 10^{-4} \times e^{-9 \times 10^2 t}
 \end{aligned}$$

Für Zeiten, die nicht unmittelbar auf Null folgen, kann daher Gl. 29) geschrieben werden:

$$u = c \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \right) \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \left(\sin \beta t - \beta \cdot \left(\frac{\lambda_2 + \lambda_1}{\lambda_1 \cdot \lambda_2} \right) \cdot \cos \beta t \right) e^{-at} \quad 30)$$

Wir bestimmen nun denjenigen Wert von $t = t_1$, für welchen die Winkelgeschwindigkeit zum ersten Mal gleich Null wird, und erhalten:

$$tg(\beta t_1) = \frac{\beta(\lambda_1 \lambda_2 + a(\lambda_1 + \lambda_2))}{a\lambda_1 \lambda_2 - \beta^2(\lambda_1 + \lambda_2)}$$

Ist nun die Grössenordnung der Constanten, wie bei den vorliegenden Dispositionen, so gewählt, dass $tg(\beta t_1) = 5/2$ (d. h. mindestens grösser als 2), so kann, da alsdann $\sin(\beta t_1) : \beta \cdot \left(\frac{\lambda_2 + \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \cdot \cos(\beta t_1) = 1200 : 1$, das Glied mit $\cos(\beta t)$ im Klammerausdruck vernachlässigt werden für den Fall, dass u in unmittelbarer Nähe des ersten Ausschlages liegt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für

$$u = c \cdot \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \sin(\beta t) \cdot e^{-at} \quad 30a)$$

und daraus wiederum in vereinfachter Form $tg(\beta t_1) = \frac{\beta}{a}$ und $\sin(\beta t_1) = \frac{\beta}{\sqrt{a^2 + \beta^2}}$, sowie $t_1 = \frac{1}{\beta} \arctg\left(\frac{\beta}{a}\right)$.

Setzen wir die t_1 entsprechenden Werte in Gleich. 30a) ein, so erhalten wir den ersten (maximalen) Ausschlag:

$$u_1 = c \cdot \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right) \frac{e^{-\frac{a}{\beta} \cdot \operatorname{arctg}\left(\frac{\beta}{a}\right)}}{\sqrt{a^2 + \beta^2}}$$

oder wenn man die Werte für c , β und a substituirt:

$$u_1 = \left[i_0 \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right] \cdot \frac{M \cdot G \cdot r}{Q_0} \cdot \frac{e^{-\frac{\lambda}{\pi} \cdot \operatorname{arctg}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)}}{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}} \quad 31)$$

Nun ist aber die gesammte electr. Menge, die bei der vorausgesetzten Stromform während der Zeit von O bis ∞ durch das Galvanometer fließt, gleich:

$$j = i_0 \cdot \int_0^\infty \left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t} \right) dt = \left[i_0 \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right] \quad 32)$$

also

$$u_1 = j \cdot \frac{M \cdot G \cdot r}{Q_0} \cdot \frac{e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)}}{\sqrt{\lambda^2 + \pi^2}} \quad \text{oder}$$

$$j = \frac{Q_0}{M \cdot G \cdot r} \cdot \sqrt{\lambda^2 + \pi^2} \cdot e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)} \times u_1 \quad 33)$$

(vergl. Gl. 22) pag. 20) oder, was für unsere Zwecke genügt:

$$j = C \cdot u_1, \quad 33a)$$

wobei $C = \frac{Q_0}{M \cdot G \cdot r} \cdot \sqrt{\lambda^2 + \pi^2} \cdot e^{\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arctg}\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)}$ die Proportionalitätsconstante bedeutet,

Damit ist die Möglichkeit der Messung des Entladungsstromes, resp. der electr. Menge desselben, durch den ersten Ausschlag am Galvanometer (u_1) nachgewiesen. Wird mit Fernrohr, Spiegel und Scala beobachtet, wie dies bei den vorliegenden Messungen der Fall war, und bezeichnet s den Ausschlag u_1 in Scalenteilen (Millimeter) und D den Abstand der Scala vom Spiegel (in den nämlichen Einheiten ausgedrückt), so ist

$$u = \frac{1}{2D} \left(s - \frac{1}{3} \cdot \frac{s^3}{D^2} \right) = C_1 \cdot \sigma, \text{ wenn unter } \sigma \text{ der um } \left(-\frac{1}{3} \cdot \frac{s^3}{D^2} \right) \text{ corrigirte Ausschlag } s \text{ verstanden wird.}$$

Somit lässt sich die Gleich. 17) auch schreiben:

$$w = \frac{t_2 - t_1}{\ln \left(\frac{\Sigma - \sigma_1}{\Sigma - \sigma_2} \right) \cdot C} \quad 17a)$$

wobei Σ , σ_1 und σ_2 die E , e_{t_1} und e_{t_2} entsprechenden, corrigirten Scalenableesungen bedeuten. Endlich erhalten wir für die absolute Leitungsfähigkeit (k):

$$k = \frac{1}{w} = [\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)] \cdot \frac{C \cdot \text{Mod.}}{t_2 - t_1} \quad 17b)$$

in der zur Berechnung bequemsten Form mit Anwendung der briggischen Logarithmen (Mod. = 2.3026).

Aus 17b) geht hervor, dass für relative Messungen die Bestimmung der Klammergrösse genügt, falls dieselben mit dem nämlichen Condensator ausgeführt und auf dieselbe Zeitdifferenz $t_2 - t_1 = \Delta t$ reducirt werden. Bei den vorliegenden Messungen wurde $\Delta t = 1^{\text{sec}}$ gewählt.

Ferner ist leicht einzusehen, dass, wenn aus einer Versuchsreihe mehr als bloß zwei Ladungsmengen mit ihren entsprechenden Ladungszeiten als bekannt vorliegen, man durch Combination in mehrfacher Weise den Wert der obigen Klammergrösse berechnen kann.

§ 3.

Messungen.

Die Zusammenstellung der Apparate für die Messungen ist aus Fig. I der beigefügten Tafel I ersichtlich. Der zu untersuchende Electrolyt war in eine Capillarröhre (a) von circa 1.7 mm. Oeffnung, 2 mm. Wandstärke und 450 mm. Länge eingeschlossen. Die beiden offenen Enden derselben hatte ich in seitlich tubulirte Bechergläser (d und d') eingeführt, die zur Aufnahme der Electroden (e und e') dienten und mit der nämlichen Salzlösung gefüllt waren. Um ein Auftreten der Polarisation möglichst zu verhindern, wurden bei den Messungen über Zinksulfat Electroden aus gut amalgamirtem Zink¹⁾, bei Kupfersulfat aus electrolytischem Kupfer angewandt. Diese Massregel hat denn auch, wie wir später sehen werden (pag. 49), ganz befriedigend ihren Zweck erfüllt.

Zur Constanterhaltung der Temperatur war sodann das Ganze — auf's sorgfältigste mit Paraffin isolirt — in einen doppelten Holzkasten eingeschlossen²⁾, das

¹⁾ Vergl. *Du Bois-Reymond*, Monatsber. d. Berl. Akad. (1859) p. 443, sowie *Beetz*, Pogg. Ann. 117 pag. 1 und *Paalzow*, Pogg. Ann. 136 p. 489.

²⁾ Die Temperaturvariationen während einer Messreihe betrugen im Maximum 0.20—0.30.

Thermometer zur Messung derselben am mittleren Teile der Röhre anliegend befestigt. Es gestattete eine direkte Ablesung von $\frac{1}{10}^{\circ}$ und noch bequeme Schätzung von $\frac{1}{100}^{\circ}$ Celsius. Da die Ladungsströme von relativ kurzer Dauer und äusserst geringer Intensität waren, so konnte von einer Wärmeentwicklung durch den electr. Strom in der Röhre abgesehen werden; man durfte also die Temperatur des Röhreninhaltes während der Messungen als identisch mit derjenigen der Umgebung annehmen, falls dafür gesorgt worden war, dass vorher ein Temperatúrausgleich wirklich stattgefunden. Dies konnte natürlich in kurzer Zeit, während welcher die Röhre im Kasten eingeschlossen sich selbst überlassen worden, erreicht werden, da übrigens auch die Lösungen im nämlichen Raume bereitet und zugerichtet wurden.

Mit der Electrode *d* stand in Verbindung der eine Pol des **galvanischen Elementes** *b*, eines Daniell-Elementes, aus amalgamirtem Zink in Zinksulfat und Kupfer in Kupfersulfat zusammengesetzt. Der 2. Pol desselben war zur Erde abgeleitet. Sollte die electromotorische Kraft möglichst constant bleiben, wie dies die Voraussetzung zur Theorie erforderte, so war eine äusserst sorgfältige Behandlung des Elementes nötig: Die Polplatten, stets gut gereinigt, wurden auch beim Nichtgebrauch in entsprechenden Electrolyten der nämlichen Concentration aufbewahrt, desgleichen die Thonzelle in verdünntem Zinksulfat. Letzteres hatte zur Folge, dass selbst nach einem mehrstündigen Gebrauch kaum eine Spur von durchgedrungenem Kupfersulfat in der Thonzelle sich geltend machte. So war es denn möglich, die electromotorische Kraft (od. die Grösse P_0) bis auf geringe Aenderungen constant zu erhalten. Diese betrugen im Maximum höchstens Bruchtheile von $\frac{1}{100}$ und liessen

sich daher leicht als Correctionen bei der Rechnung in Rücksicht ziehen.

Die 2. Electrode (d') des Flüssigkeitswiderstandes stand in Verbindung mit dem Quecksilbernäpf (1) der Wippe f . Zu dieser gehören ferner die Näpfe (2), nach dem Condensator c , und (3) durch das Galvanometer (g) zur Erde führend. Sämmtliche Leitungen waren auf's sorgfältigste mit Paraffin isolirt, die Teile $b-d$ und $d'-f-c$ im Uebrigen in ihren Dimensionen so gewählt, dass ihr Widerstand gegenüber demjenigen des Electrolyten als verschwindend klein vernachlässigt werden konnte.

Die Construction der **Wippe** f geht aus Tafel I Fig. II hervor. Die Linie AB gibt die Drehaxe derselben an. Die Enden 1' und 3' waren sorgfältig amalgamirt. Zur Ladung des Condensators musste 1 mit 2 verbunden werden, zur Entladung durch's Galvanometer (g) 2 mit 3 durch Umlegen der Wippe (Fig. II gibt diese Stellung). Dieses Wenden geschah auf automatischem Wege. Die Wippe war in Verbindung mit einem sogen. Hipp'schen Hammer gebracht, wie solche in electr. Uhren Verwendung finden, und um denselben in Bewegung zu setzen, wurde der Contact, den das Sekundenpendel einer Pendeluhr (jede Sekunde) schloss, benützt. Der Bügel b aus Kupfer (siehe Taf. I Fig. III), der unten an das Pendel p angebracht war, berührte bei seinem Durchgange durch die Gleichgewichtslage mit seinen amalgamirten Spitzen ($s s'$) das Quecksilber der Näpfe ($q q'$) und schloss so in diesem Moment den Strom zum Kehren des Hammers (h) und damit der Wippe. Um Wendungen nach beiden Seiten ausführen zu können, war in den Stromkreis ein Stromwender (S)

eingeschaltet. Die erregende Batterie (*B*) bestand aus 10 Chromsäure-Elementen.

Die Handhabung der automatischen Wippe war folgende: Zu Anfang lag die Wippe stets so, dass 2 mit 3 in Verbindung stand; *S* war geöffnet. Sollte nun der Condensator (*c*) *m* Sekunden lang geladen werden, so wurde *S* während eines Durchgangs des Pendels durch die Ruhelage geschlossen; die Wippe legte sich im Momente des Durchgangs um und verband jetzt 2 mit 1 (das Element durch den Widerstand mit dem Condensator); der Ladungsvorgang war eingeleitet. Rückte alsdann derjenige Pendeldurchgang, der von dem erstern um *m* Sekunden abstand, heran, so wurde *S* wiederum geschlossen, aber diesmal so, dass der Strom im umgekehrten Sinn durch den Hipp'schen Apparat floss; die Wippe wurde im Momente des Pendeldurchganges wieder zurückgeworfen zur Verbindung von 2 mit 3; die Ladung war somit unterbrochen und zugleich die Entladung durchs Galvanometer in Scene gesetzt.

Da jedoch eine absolut genaue Einstellung der Quecksilbernäpfe in die Mitte zwischen den beiden Umkehrpunkten des Pendels nicht möglich war und somit immer die eine Amplitude zu gross, die andere zu klein ausfiel, so hätte dies bei den Ladungszeiten von einer ungeraden Sekundenzahl¹⁾ zu fehlerhaften Resultaten führen müssen. Um diese zu vermeiden, wurde für solche Fälle stets das Mittel aus beiden Elongationen genommen. Uebrigens liess sich die Fehlerquelle auch dadurch umgehen, dass zur Berechnung von $l^{\text{nat}} \left(E - e_{t_1} / E - e_{t_2} \right)^2$ jeweils nur solche Ladungs-

¹⁾ Die gerade Sekundenanzahl wurde, wie leicht einzusehen, nicht beeinflusst.

²⁾ Siehe Formel 17 pag. 18.

mengen (e_{t_1} und e_{t_2}) zusammengenommen wurden, deren Ladungszeiten (t_1 und t_2) um gerade Vielfache von Sekunden differirten. In der Differenz $(t_2 - t_1)^1$) musste sodann die Unsicherheit der Zeitbestimmung herausfallen, da ja t_1 und t_2 mit dem nämlichen Fehler behaftet waren.

Der Gang der Uhr wurde selbstverständlich einer genauen Controle unterworfen, da ja von vornherein nicht ausgeschlossen sein konnte, dass durch das beständige Streifen des Bügels am Quecksilber die Bewegung des Pendels verzögert werde. Eine mehrfache Vergleichung mit einer zweiten Uhr ergab jedoch nur unbedeutende Differenzen, die alle unter $\frac{1}{1000}^{\text{sec}}$ lagen, wenn nämlich für eine sorgfältige Füllung der Quecksilbernäpfe gesorgt war, so dass eine möglichst leichte, aber für den Stromschluss gerade noch genügende Berührung mit dem Bügel stattfinden konnte. Das Quecksilber wurde jeweilen vor jeder neuen Versuchsreihe durch frisches ersetzt.

Endlich wurde die Pendeluhr auch verschiedene Male mit der Normaluhr der Sternwarte verglichen und als Resultat 1^{sec} Pendeluhr = 0.9997^{sec} absolut gefunden.

Schliesslich mache ich noch auf folgendes aufmerksam. Wurde aus der Anfangslage (wie sie in Fig. II scizzirt) die Wippe zur Ladung des Condensators umgelegt, so musste eine gewisse Zeit verfliessen, bis die Spitze (1') mit dem Quecksilber von 1 in Berührung kam; der Beginn der Ladung trat somit zu spät ein. Um diesen Fehler, der allerdings in Folge der raschen Bewegung der Wippe nur ein geringer war, zu com-

¹⁾ Vergl. Formel 17 pag. 18.

pensiren, wurde die Einrichtung getroffen, dass bei vollendeter Drehung der Wippe das Ende 1' (annähernd) um die nämliche Strecke in das Quecksilber untertauchte, um welche sie jeweilen vor der Drehung von der Quecksilberoberfläche abstand, also die Unterbrechung der Ladung um ebenso viel später stattfand.

Desgleichen war wohl auch eine Verzögerung in der Bildung des Magnetismus im Hipp'schen Hammer ohne Einfluss, da ja dieselbe im Hin- und Zurückwerfen die nämliche sein musste.

Der zu den Messungen benutzte **Condensator** (*c*) war ein Fabricat der „Société d'exploitation des cables electriques, système Berthoud, Borel et Comp., Cortaillod, Suisse“. Das dazu verwandte Dielectricum besteht aus mit Paraffin getränkten Papierblättern. Seine Capacität war zu 5^{mikrof.} angegeben; eine genauere Messung (s. pag. 52) ergab 5.179^{mkf.} In Bezug auf Rückstände und Isolation untersucht hatte sich derselbe innerhalb der Grenzen, wie sie bei den Widerstandsmessungen vorkamen, als den Anforderungen genügend erwiesen. Uebrigens wurde, um die Bildung erheblicher Rückstände zu verhüten, es stets so eingerichtet, wie aus der Versuchsanlage (vergl. pag. 30) hervorgeht, dass der Condensator beim Nichtgebrauche nie offen stand, sondern in diesem Falle mit beiden Polen zur Erde abgeleitet war.

Als **Galvanometer** (*g*) zur Messung der Entladungsströme wurde ein astatisches verwendet. Das astatische System bestand aus 2 kleinen Stahlmagneten von rechteckiger Form, circa 6 cm. lang, 1 cm. breit und 1 mm. dick. Dieselben waren in einem Abstände von 6 cm. (mit entgegengerichteten Polen) über einander angeordnet. Zur Suspension diente ein sehr dünner, etwa

40 cm. langer Platinfaden¹⁾. Der obere Magnet befand sich in einer Doppelspule von je (2000 + 3000) Windungen, der untere in einer solchen von 5000. Für die Messungen wurden jedoch nur die 2000 Windungen benützt; die übrigen waren kurz geschlossen und dienten zur Dämpfung. Die Aufstellung des Galvanometers war, so weit möglich, derart, dass nach beiden Seiten gleich grosse Ausschläge resultirten und, da im fernern die Ruhelage sehr constant blieb, man sich deswegen der Kürze halber mit der Beobachtung der Ausschläge nach einer Seite begnügen konnte. Dass die Beobachtung derselben mittelst Fernrohr, Spiegel und Scala erfolgte, ist schon bemerkt worden (Abstand der Scala vom Spiegel $D = 2.3$ m.).

Die Lösungen. Jede der Lösungen wurde direkt und zwar gewöhnlich auf 1 Liter Lösungsmittel hergestellt. Im Ganzen sind folgende Concentrationen von Zink- und Kupfersulfat zur Untersuchung gekommen:

N		
1	22 : 100,000 d. h. pro Lit. Lösungsmittel	0.220 gr. Salz ²⁾
2	6 : 10,000	0.600
3	12 : 10,000	1.200
4	22 : 10,000	2.200
5	4 : 1000	4.000
6	7 : 1000	7.000
7	1 : 100	10.00
8	14 : 1000	14.00
9	2 : 100	20.00

¹⁾ Es eignet sich ein solcher Platindraht besonders gut für Messungen erster Ausschläge, da die elastische Nachwirkung desselben rel. sehr gering und deshalb die Ruhelage eine viel constantere ist als z. B. bei einem gewöhnlichen Coconfaden.

²⁾ Inclusive Krystallwasser.

Die dazu verwendeten Salze waren aus der Fabrik bezogene Präparate, die ich vorerst noch umkrystallisirt hatte. Eine genauere Prüfung derselben ist nicht vorgenommen worden.

Vor der definitiven Einfüllung liess man jede Lösung mehrere Male durch die Capillarröhre durchfliessen, um möglichst sicher zu sein; die Röhre selbst war vorher mit destillirtem Wasser ausgespült und sorgfältig getrocknet. Ebenso wurden die Electroden vor dem Einsetzen in die Bechergläser stets frisch gereinigt; die Zinkplatten amalgamirt, die Kupferplatten in Salpetersäure aufgefrischt und schliesslich mit Wasser von allfällig anhaftender Säure befreit und abgetrocknet.

Als **Lösungsmittel** verwendete ich destillirtes Wasser. Dasselbe wurde portionenweise für je eine Serie von Lösungen aus dem allgemeinen Destillirapparate des chemischen Laboratoriums bezogen. Für die Vorversuche hatte ich zuerst ausgekochtes Wasser der städtischen Wasserleitung (Seewasser) von der Leitungsfähigkeit 119×10^{-10} (bezogen auf Quecksilber), sodann nur ungenügend destillirtes Wasser mit einer solchen von 16×10^{-10} benützt, während diese Grösse für das schliesslich angewandte im Mittel circa 3×10^{-10} betrug. Dabei stellte sich heraus, dass Lösungen gleicher Concentration, welche mit diesen verschiedenen Lösungsmitteln bereitet worden waren, in ihren Leitungsfähigkeiten (abzügl. der Leitungsfähigkeit des Lösungsmittels) sehr deutliche, gegen die grössern Verdünnungen hin zu beträchtlichen Werten anwachsende Differenzen aufzuweisen hatten (s. graph. Darstellung der Resultate Taf. II). Ich führe dies hier an, weil damit die Vermutung von *F. Kohlrausch*, „dass weniger reines Lösungsmittel den Zuwachs des Leitungsvermögens durch die ersten Dosen

des Salzes im allgemeinen etwas herunterdrücke“¹⁾, in sehr zutreffender Weise bestätigt wird.

Wollte man also allgemein vergleichbare Resultate gewinnen, so war es angezeigt, die Unsicherheit des Lösungsmittels — die einzelnen Portionen meines reinsten Wassers variirten überdies noch in ihrer Leitungsfähigkeit von 2.4×10^{-10} bis 4.7×10^{-10} ²⁾ — möglichst unschädlich zu machen; ich musste deshalb allzusehr verdünnte Lösungen von der Untersuchung ausschliessen und habe mich daher auf die oben angegebenen Concentrationen beschränkt.

Zu einem Teil der Widerstandsmessungen des Lösungsmittels, die übrigens in der nämlichen Art und Weise, wie diejenigen der Salzlösungen ausgeführt wurden, hatte ich abwechselnd hintereinander sowohl Zink-, als auch Kupfer-Electroden angewandt und dabei, so weit möglich, identische Resultate erhalten, falls nämlich eine mit der Zeit eintretende, ohne Zweifel durch Auflösen von Glas hervorgerufene Steigerung der Leitungsfähigkeit in Rechnung gezogen wurde. Bei den endgültigen Bestimmungen musste eben dieses Umstandes wegen darauf gesehen werden, dass die Messung nur kurze Zeit in Anspruch nahm; die so gewonnenen Werte der Leitungsfähigkeit des Lösungsmittels konnten alsdenn als genügend genau gegenüber denjenigen der Lösungen betrachtet werden, da diese

¹⁾ *F. Kohlrausch*, l. c. pag. 191.

²⁾ Das Lösungsmittel, das *Kohlrausch* (in l. c.) anwandte, besass eine Leitungsfähigkeit von 1.1 bis 1.5×10^{-10} .

ja selbst für die geringsten Concentrationen 30 bis 50-mal grösser ausfielen¹⁾.

Schliesslich füge ich noch bei, dass ein Anteil an der Electricitätsleitung von Seiten der Wandung der Glasröhre, wenn dieselbe sorgfältig isolirt und vollständig trocken war, mit den Mitteln der vorliegenden Messmethode nicht nachgewiesen werden konnte.

Beispiel. Zur deutlicheren Illustration des Messverfahrens führe ich nachfolgende Versuchsreihen nebst den zugehörigen Berechnungen aus.

Messprotokoll zu $ZnSO_4$ Nr. 3.

Grenzwert der Ladungsmenge $\left. \begin{matrix} 433.2 \\ 433.4 \end{matrix} \right\} 433.3$

Ladungs- zeit.	Polari- sation.	Ladungsmenge, in Scalenteilen (s).	bez. d. Polar. corrig.	Tempe- ratur.
8 ^{sec}	0.0	$\left. \begin{matrix} + 161.4 \\ 161.6 \\ 161.5 \end{matrix} \right\} 161.5$	161.5	17.93°
	0.0			
	0.0			
12 ^{sec}	—0.1	$\left. \begin{matrix} 217.9 \\ 217.9 \end{matrix} \right\} 217.9$	218.0	17.92°
	—0.1			
	—0.2			
16 ^{sec}	—0.5	$\left. \begin{matrix} 262.4 \\ 262.4 \end{matrix} \right\} 262.4$	262.9	17.91°
	—0.5			
	—0.6			
20 ^{sec}	—0.8	$\left. \begin{matrix} 297.5 \\ 297.5 \end{matrix} \right\} 297.5$	298.5	17.90°
	—1.0			
	—1.2			
24 ^{sec}	—1.7	$\left. \begin{matrix} 325.0 \\ 325.0 \end{matrix} \right\} 325.0$	326.8	$\frac{17.90^\circ}{\text{Mittel } 17.91^\circ}$
	—1.8			
	—1.9			

¹⁾ Falls eine grössere Genauigkeit nötig, könnte der schädliche Einfluss einer Auflösung des Glases und der damit verbundenen Steigerung der Leitungsfähigkeit dadurch reducirt werden, dass an Stelle der langen Capillarröhre eine kürzere von bedeutend weiterem Caliber gesetzt würde.

Grenzwert der Ladungsmenge $\left. \begin{array}{l} 433.5 \\ 433.5 \end{array} \right\} 433.5$

Polarisation (direkt gemessen)

vor der Reihe = -0.1 } Ladungs-Daniell = 173.1
nach „ „ = -1.1 }

Der Gang der Beobachtungen ist aus diesem Protokoll zu ersehen. Zuerst (sowie am Schluss) wurde eine Bestimmung des Grenzwertes der Ladungsmenge vorgenommen und zwar mit der Vereinfachung, dass an Stelle des Electrolyten ein möglichst geringer Drahtwiderstand gesetzt war, wodurch in sehr kurzer Zeit (etwa 15^{sec}) die Grenze der Ladung erreicht werden konnte (vergl. pag. 18).

Es folgt sodann der wesentliche Teil der Messungen, nämlich die Bestimmung der Electricitätsmengen verschiedener Ladungszeiten (8, 12^{sec} u. s. w.). Für die Wahl der letztern war massgebend: Erstens sollten die Differenzen zwischen dem Grenzwert und der Ladungsmenge, sowie diese letztere selbst nicht zu klein ausfallen, und zweitens musste einer einfachen Berechnung halber dafür gesorgt werden, dass leicht eine solche Bildung der Differenzen $[\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)]$ möglich war, die für alle das nämlich Δt ergab. Vor und nach jeder solchen Messung wurde die „Polarisation“¹⁾ für die betreffende Ladungszeit in analoger Weise bestimmt, wobei das ladende Element ausgeschaltet und die Electrode (e) (siehe Taf. I Fig. I) direct mit der Erde in Verbindung stand.

¹⁾ Ich bezeichne hier mit diesem Ausdrücke kurzweg jede Potentialdifferenz der beiden Electroden des Flüssigkeitswiderstandes, gleichgültig welcher Ursache (ob wirkl. Polarisation durch den Strom oder Temperaturunterschied u. s. w.) dieselbe zuzuschreiben sei (vergl. pag. 49).

Die 4. Columne gibt die um diese so erhaltenen Werte der Polarisation corrigirten Ladungsmengen an. Neben diesen Messungen wurde zugleich auch die Temperatur zu entsprechenden Zeiten beobachtet (5. Columne).

Schliesslich fand vor und nach der Versuchsreihe auch noch eine direkte Bestimmung der Polarisation (resp. Potentialdifferenz der Electroden) statt, deren Resultate in den beiden letzten Zeilen des Protokolls enthalten sind. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass der Electrolyt unmittelbar in den Galvanometerkreis eingeschaltet war. Daneben hatte ich zum Vergleich jeweilen auch noch den Ausschlag bestimmt, den das ladende Daniell-Element in den nämlichen Stromkreis (mit dem Flüssigkeitswiderstand) eingesetzt am Galvanometer hervorrief. Dieser Teil der Beobachtungen findet sich später (s. pag. 48) in einer besonderen Tabelle zur Uebersicht über den Verlauf der Polarisation aufgeführt.

Die Art und Weise der Berechnung der Reihe ist aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich. Nachdem die Scalenausschläge (s) auf Millimeter und dann auf Bogen (σ) reducirt worden waren (vergl. pag. 26), so wurde, wenn sich der Grenzwert (Σ) in Folge einer geringen Variation der electromotorischen Kraft des Elementes (vergl. pag. 28) geändert hatte, wie dies bei der vorliegenden Reihe der Fall, diese Änderung über die ganze Reihe gleichmässig verteilt und so jeder Ladungsmenge (σ) (Columne 2) ein entsprechendes Σ (Columne 3) zugeordnet. Die 4. Columne enthält sodann die Differenzen ($\Sigma - \sigma$), die 5. deren (brigg.) Logarithmen und endlich die 6. in mehrfacher Weise die für die Leitungsfähigkeit massgebende Grösse als Differenz zweier aufeinanderfolgender: $\log (\Sigma - \sigma)$, so dass $It = 4^{\text{sec.}}$

Berechnung zu $ZnSO_4$ No. 3.

Ladungs- zeit (t)	σ	Σ	$(\Sigma - \sigma)$	$\log(\Sigma - \sigma)$	$\frac{[\log(\Sigma - \sigma_1)]}{-\log(\Sigma - \sigma_2)}$
		428.8			
8 ^{sec}	161.5	428.8	267.3	2.42700	
12	217.8	428.8	211.0	2.32428	0.10272
16	262.3	428.9	166.6	2.22167	0.10261
20	297.4	428.9	131.5	2.11898	0.10274
24	325.2	428.9	103.7	2.01578	0.10315
		428.9		Mittel	0.10281
					für $\Delta t = 4^{\text{sec}}$.

Somit ergibt sich als relativer Wert der Leitungsfähigkeit von $ZnSO_4$ No. 3 bei $17.91^\circ = 0.02570$ (für $\Delta t = 1^{\text{sec}}$).

Als 2. Beispiel führe ich eine Messung vor, bei welcher auch ungerade Vielfache einer Sekunde als Ladungszeiten vorkommen, also das auf pag. 30 Gesagte zur Anwendung kommt. Die erste Rubrik der „Ladungsmengen“ enthält diejenigen Messungen, bei welchen die Ladungszeit jeweilen mit einem Ausschlag des Pendels der Uhr nach rechts, entsprechend die zweite nach links, beginnt. Aus der so gut wie vollständigen Uebereinstimmung dieser beiden Reihen geht hervor, dass hier bei der Einstellung der Quecksilbernäpfe des Uhrcontactes zufälligerweise die Mitte sehr genau getroffen worden war¹⁾. Im Uebrigen war der Gang der Messungen der nämliche wie im vorigen Beispiele.

¹⁾ Die schlechteste Einstellung ergab übrigens blos Differenzen von höchstens 3 bis 4 Scalenteilen oder 20/0.

Messprotokoll zu $CuSO_4$ No. 7.

Grenzwert der Ladungsmenge $\left. \begin{matrix} 434.8 \\ 434.7 \end{matrix} \right\} 434.8$

Ladungs- zeit.	Polarisation.	Ladungsmengen in Scalenteilen (s).			bez. Polar. corrig.	Tem- peratur.
		Ausschlag des Uhrpendels				
		nach rechts	nach links	Mittel		
1sec	—0.5)	128.7)	128.6	128.6	129.1	19.02°
		128.5)				
	—0.5					
	—0.6)		128.4)	128.5		
			128.7)			
2sec	—1.0)	218.7)	218.6	218.6	219.6	19.01°
		218.5)				
	—1.0					
	—1.1)		281.6)	281.5		
			281.4)			
3sec	—1.2)	282.3)	282.2	282.2	283.5	19.00°
		282.1)				
	—1.3					
	—1.4)		282.2)	282.2		
			282.1)			
4sec	—1.6)	326.9)	326.9	326.9	328.5	19.00°
		326.9)				
	—1.6					
	—1.6)		327.0)	327.0		
			327.0)			
5sec	—1.8)	358.2)	358.3	358.3	360.2	19.00°
		358.4)				
	—1.9					
	—2.0)		358.4)	358.3		
			358.2)			
6sec	—2.1)	380.5)	380.5	380.4	382.5	19.00°
		380.5)				
	—2.1					
	—2.1)		380.4)	380.3		
			380.2)			
					Mittel	19.00°

Grenzwert der Ladungsmenge $\left. \begin{matrix} 435.0 \\ 435.0 \end{matrix} \right\} 435.0$

Polarisation (direkt gemessen :

$$\left. \begin{array}{l} \text{vor der Reihe} = -4.8 \\ \text{nach „ „} = -6.4 \end{array} \right\} \text{Ladungs-Daniell} = \text{circa } 1300.$$

Die Berechnung dieser Reihe ist analog der des 1. Beispiels, nur dass zur Bildung, von $[\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)]$ jeweilen ein $\log(\Sigma - \sigma)$ mit dem zweitfolgenden combinirt wurde, so dass $\Delta t = 2^{\text{sec}}$.

Berechnung zu CuSO_4 No. 7.

Ladungs- zeit (t)	σ	Σ	$(\Sigma - \sigma)$	$\log(\Sigma - \sigma)$	$[\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)]$
		430.5			
1 ^{sec}	129.3	430.5	301.2	2.47885	
2	219.3	430.5	211.2	2.32469	
3	282.7	430.6	147.9	2.16997	0.30888
4	326.9	430.6	103.7	2.01578	0.30891
5	358.0	430.7	72.7	1.86153	0.30844
6	379.7	430.7	51.0	1.70757	0.30821
		430.7		Mittel	0.30861

für $\Delta t = 2^{\text{sec}}$.

Der relative Wert der Leitungsfähigkeit von CuSO_4 No. 7 bei 19.00° beträgt somit $= 0.15430$ (für $\Delta t = 1^{\text{sec}}$.)

Temperaturcoefficient. Schliesslich handelte es sich noch um die Bestimmung der Temperaturcoefficienten zur Reduction aller Resultate auf eine bestimmte Temperatur (18°)¹⁾. Dazu war erforderlich eine möglichst rasch ausführbare, relative Widerstandsmessung. Da die genaue Widerstandsbestimmung mit Hülfe der beschriebenen Methode etwas längere Zeit in Anspruch genommen hätte, so wurde statt dessen folgendes ein-

¹⁾ Die grösste Abweichung der verschiedenen Versuchstemperaturen von 18° betrug nur 1.5° .

faches Verfahren angewandt. Eine dünnwandige, U förmige Capillarröhre von etwa 2 mm. Oeffnung und 60 cm. Länge, die an beiden Enden mit Erweiterungen zur Aufnahme der Zink- (resp. Kupfer-) Electroden versehen war, wurde, gefüllt mit dem Electrolyten ($ZnSO_4$, resp. $CuSO_4$) von mittlerer Concentration (No. 6), in ein Wasserbad gebracht, dem man verschiedene Temperaturen im Intervall von 12^0 bis 20^0 gab. Das Ganze war nebst einem sehr empfindlichen, astatischen Galvanometer eingeschaltet in den Stromkreis eines sorgfältig präparirten Normaldaniells, dessen electromotorische Kraft bei Schluss durch den grossen electrolytischen Widerstand als constant betrachtet werden konnte. Da ferner gegenüber diesem letztern der Widerstand des Galvanometers wie der übrigen Leitung (verschwindend) klein gewählt worden war, so durfte die abgelesene Stromstärke als relatives Mass der Leitungsfähigkeit des Electrolyten gelten. Allfällige Polarisirung wurde bestimmt und in Rechnung gezogen.

Als Resultat dieser Messungen erhielt ich:

$$\alpha = 0.0208 \text{ für } ZnSO_4$$

und $= 0.0200$ „ $CuSO_4$ ¹⁾, wenn die Reductionsformel auf die Form:

$$Q_{18} = Q_t (1 + \alpha (18 - t)^2).$$

gebracht war, wobei Q_{18} das Leistungsvermögen bei 18^0 , Q_t bei t^0 bedeutet.

1) Kohlrausch gibt (l. c. pag. 223) für $ZnSO_4$ $\alpha = 0.0234$ und für $CuSO_4$ $\alpha = 0.0229$ an.

2) Die Coefficienten waren ursprünglich für die Formel $Q_t = Q_0 (1 + at)$ bestimmt: $ZnSO_4$ $a = 0.0333$ und $CuSO_4$ $a = 0.0313$. Da aber $Q_{t_1} = Q_{t_2} \cdot (1 + at_1) / (1 + at_2) = Q_{t_2} (1 - (a / (1 + at_2)) \times (t_2 - t_1))$ oder $Q_{t_2} = Q_{t_1} \cdot (1 + (a / (1 + at_2)) \cdot (t_2 - t_1))$, falls $(t_2 - t_1)$ klein (nicht über 2^0), so folgt, wenn $t_2 = 18^0$ und $t_1 = t$ gesetzt, obige Formel, wobei $\alpha = \frac{a}{1 + a \cdot 18}$.

§ 4.

Resultate.

Da in den nachfolgenden Resultaten unmittelbar die (relative und absolute) Leitungsfähigkeit der Lösungen, nicht aber erst deren Widerstände direct angegeben sind, so schicke ich zur Uebersicht des Umfanges der vorliegenden Messungen voraus, dass der grösste der Widerstände, nämlich der des bestdestillirten Wassers 798×10^6 Ohm betrug, ferner der der geringsten Concentration (No. 1) von $ZnSO_4 = 14 \times 10^6$ Ohm, der der grössten (Nr. 9) $= 346 \times 10^3$ Ohm (in einer längern) und $= 190 \times 10^3$ Ohm (in einer kürzern Röhre) war. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass alle diese Messungen (vom grössten bis zum kleinsten Widerstande) genau unter den nämlichen Dispositionen, ohne dass eine Aenderung der Zusammenstellung oder der Apparate nötig gewesen wäre, ausgeführt worden sind, ein Umstand, der gewiss auch zu den Vorteilen der Methode gezählt werden darf. Allerdings liegen davon die Bestimmungen der grössten Widerstände (des dest. Wassers) bereits an der Grenze der Zuverlässigkeit, da bei den grossen Ladungszeiten (60 bis 300^{sec}), wie sie hier angewandt werden mussten, Fehlerquellen, wie

Rückstandsbildung und unvollkommene Isolation, die Resultate schon merklich beeinflussen können. Aber auch abgesehen von diesen etwas unsichern Widerstandsbestimmungen haben die übrigen Messungen, die auf genügende Genauigkeit Anspruch machen können, noch Widerstände, die vom 1 bis 100fachen Werte variirten, also immerhin ein nicht unbeträchtliches Intervall aufzuweisen.

a) Relative Werte.

Wie pag. 26 gezeigt worden, kann der Klammerausdruck $[\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)] = Q$ für das nämliche Δt als relatives Mass der Leitungsfähigkeit betrachtet werden. Im folgenden werden nun die für Q bei den verschiedenen Lösungen erhaltenen Resultate vorgeführt. Für jedes Salz sind im Ganzen je 2 Reihen (mit dafür besonders präparirten Lösungen) ausgeführt worden.

Um dabei eine Beurteilung der vorliegenden Messmethode zu ermöglichen, gebe ich bei der ersten Reihe von $ZnSO_4$ die für jeden einzelnen Versuch gefundenen, verschiedenen Werte von Q an, da die Uebereinstimmung derselben am ehesten ein Bild der Genauigkeit des Messverfahrens geben kann, und füge hinzu, dass in dieser Beziehung die übrigen Reihen analoge Resultate zeigten, die, wie bei der angeführten, im allgemeinen als befriedigend bezeichnet werden können.

In nachstehender Tabelle bedeutet:

T die mittlere Temperatur während der Messung,
 t die bei den Messungen jeweilen benützten Ladungszeiten. (Der Bogen deutet an, wie zur Bildung von Q combinirt wurde),

Q die für die dazu angegeben Δt berechneten
Größen: $[\log(\Sigma - \sigma_1) - \log(\Sigma - \sigma_2)]$,
 Q' der auf $\Delta t = 1^{\text{sec}}$ und
 Q'_{18} der auf $T = 18^\circ$ reducirte Wert von Q ;
endlich q_{18} das um den Betrag der Leitungsfähigkeit
des Lösungsmittels verminderte Q'_{18} ¹⁾.

1. Reihe von $ZnSO_4$.

No.	T .	t .	Δt .	Q .	Mittel.	Q' .	Q'_{18} .	q_{18} .
1	18.09 ⁰	20 ^{sec}	20 ^{sec}	0.12051	0.11995	0.005998	0.005986	0.00588
		40		11957				
		60		11978				
		80						
2	18.53 ⁰	10 ^{sec}	10 ^{sec}	0.14427	0.14417	0.014417	0.014259	0.01415
		20		14452				
		30		14372				
		40						
3	17.91 ⁰	8 ^{sec}	4 ^{sec}	0.10272	0.10281	0.02570	0.02575	0.02564
		12		10261				
		16		10274				
		20		10315				
		24						
4	19.48 ⁰	4 ^{sec}	2 ^{sec}	0.08904	0.08904	0.04452	0.04315	0.04295
		6		08883				
		8		08905				
		10		08924				
		12						
5	18.02 ⁰	4 ^{sec}	2 ^{sec}	0.13726	0.13764	0.06882	0.06879	0.06868
		6		13798				
		8		13777				
		10		13756				
		12						
6	17.86 ⁰	2 ^{sec}	6 ^{sec}	0.63594	0.63526	0.10588	0.10619	0.10608
		4		0.63459				
		8						
		10						
7	17.89 ⁰	2 ^{sec}	2 ^{sec}	0.28333	0.28291	0.14145	0.14177	0.14166
		3		28279				
		4		28261				
		5						
		6						

¹⁾ Betreffs der Elimination des Lösungsmittels vergl. l. c. pag. 190.

No.	T .	t .	At .	Q .	Mittel.	Q' .	Q'_{18} .	q_{18} .
8	17.91 ⁰	1 ^{sec}	2 ^{sec}	0.36445	0.36507	0.18253	0.18287	0.18276
		2)		36611				
		3)		36466				
		4						
		5						
9	18.11 ⁰	1 ^{sec}	2 ^{sec}	0.48570	0.48530	0.24265	0.24210	0.24199
		2)		48490				
		3)						
		4						

(q_{18} für Lösungsmittel = 0.000105).

Bei den folgenden Reihen beschränke ich mich auf die Angabe der Mittelwerte von Q reducirt auf $At = 1^{\text{sec}}$, also Q' . Für das Verständniss der nachstehenden Tabellen ist noch zu erwähnen, dass ein Teil der Lösungen, deren Daten unter Q' , Q'_{18} und $[q_{18}]$ mit Klammern versehen sind, in einer zweiten, kürzern Röhre (R II) eingefüllt ausgemessen wurde. q_{18} bedeutet in diesen Fällen die auf die ursprüngliche Röhre (R I) reducirte, relative Leitungsfähigkeit. Ueber diese Reduktion auf gleiche Widerstandscapacität wird später (pag. 55) Rechenschaft gegeben werden.

Eine Zusammenstellung der Resultate der 2 Reihen von $ZnSO_4$, resp. $CuSO_4$, findet sich jeweilen am Schlusse der zweiten vor; sie enthält die Mittelwerte aus diesen sowie die Abweichungen vom Mittel in ‰ (δ).

2. Reihe von $ZnSO_4$.

No.	Röhre	T .	Q' .	Q'_{18}	$[q_{18}]$.	q_{18} .	Mittel.	δ .
1	I	18.90 ⁰	0.006228	0.006111		0.00591	0.005895	0.25‰
2	I	18.99 ⁰	0.014808	0.014503		0.01430	0.014225	0.53
3	I	19.33 ⁰	0.02690	0.02615		0.02595	0.025795	0.61
4	II	18.53 ⁰	(0.07908)	(0.07820)	(0.07776)	0.04270	0.042825	0.29
5	II	19.01 ⁰	(0.12783)	(0.12514)	(0.12470)	0.06847	0.068575	0.15
6	II	18.69 ⁰	(0.19743)	(0.19459)	(0.19415)	0.10660	0.10634	0.25
7	II	18.95 ⁰	(0.26148)	(0.25633)	(0.25589)	0.14050	0.14108	0.41
8	II	19.13 ⁰	(0.33999)	(0.33200)	(0.33156)	0.18205	0.18240	0.20
9	II	19.12 ⁰	(0.45085)	(0.44036)	(0.43992)	0.24154	0.24176	0.09
Mittl. Abweichung								0.31‰

(q_{18} für Lösungsmittel 0.000201 (R I) und 0.000443 (R II).)

1. Reihe von $CuSO_4$.

No.	Röhre.	T .	Q' .	Q'_{18} .	$[q_{18}]$.	q_{18} .
1	II	18.10 ⁰	(0.01260)	(0.01257)	(0.01213)	0.00666
2	I	18.45 ⁰	0.01611	0.01596		0.01584
3	I	18.80 ⁰	0.02890	0.02842		0.02830
4	I	18.36 ⁰	0.04706	0.04672		0.04660
5	I	18.45 ⁰	0.07549	0.07481		0.07469
6	I	18.62 ⁰	0.11709	0.11564		0.11552
7	I	19.00 ⁰	0.15430	0.15121		0.15109
8	I	18.91 ⁰	0.20208	0.19840		0.19828
9	I	18.55 ⁰	0.26162	0.25874		0.25862

(q_{18} für Lösungsmittel 0.000121 (R I) und 0.000433 (R II)).

2. Reihe von $CuSO_4$.

2. Reihe von $CuSO_4$.						Mittel	δ
1	I	18.38 ⁰	0.006879	0.00683	0.00663	0.006645	0.23 ⁰ / ₀
2	I	18.60 ⁰	0.016379	0.01618	0.01598	0.01591	0.44
3	I	19.22 ⁰	0.02928	0.02855	0.02835	0.02832	0.09
4	I	18.94 ⁰	0.04770	0.04680	0.04660	0.04660	0.00
5	I	19.00 ⁰	0.07680	0.07524	0.07504	0.07486	0.23
6	I	19.11 ⁰	0.11775	0.11513	0.11493	0.11522	0.26
7	I	19.34 ⁰	0.15692	0.15271	0.15251	0.15180	0.47
8	I	18.50 ⁰	0.20130	0.19929	0.19909	0.19868	0.20
9	I	19.07 ⁰	0.26606	0.26037	0.26017	0.25939	0.30
Mittl. Abweichung							0.25 ⁰ / ₀

(q_{18} für Lösungsmittel 0.000201).

Polarisation. Es bleibt mir noch übrig, für die vorliegenden Messungen zur Uebersicht über die Verhältnisse der „Polarisation“ nachfolgende Zusammenstellung hinzuzufügen. Dieselbe enthält die Resultate der pag. 38 erwähnten, zu diesem Zwecke besonders ausgeführten Beobachtungen. Dabei bedeuten:

P_a Potentialdifferenz der Electroden des Flüssigkeitswiderstands am Anfang¹⁾,
 P_e am Ende der Reihe;

¹⁾ Eine solche war in den meisten Fällen selbst bei der sorgfältigsten Behandlung der Electroden unvermeidlich, da schon sehr geringe Verschiedenheiten der Electrodenoberfläche, sowie kleine Temperaturdifferenzen von merkbarer Wirkung sein konnten.

D electromotorische Kraft des ladenden Daniells
(jeweil. in. d. näml. Einh. ausgedrückt).
und v Variation der Potentialdifferenz während der
Reihe in Daniell (positiv, wenn Zunahme im
Sinne des durchfliessenden Stromes).

1) $ZnSO_4$.

1. Reihe.					2. Reihe.				
No.	P_a	P_e	D	v	P_a	P_e	D	v	
1	0.0	+ 0.1	41.2	+0.002	— 0.4	0.0	46.1	+0.009	
2	+0.3	0.0	97.5	—0.003	— 0.1	— 0.2	107.2	—0.001	
3	—0.1	—1.1	173.1	—0.006	+ 0.1	+ 0.4	193.6	+0.001	
4	+0.6	+0.2	325.5	—0.001	— 0.2	— 0.2	590.0	—	
5	+1.3	+2.1	541.0	+0.002	+ 8.4	+ 9.0	980.0	+0.001	
6	—1.4	—0.7	890.3	+0.001	+ 3.3	+11.2	1620	+0.005	
7	+0.1	+0.4	1185	—	+15.2	+ 9.9	2170	—0.002	
8	+1.2	+0.6	1540	—	+ 7.5	+ 3.0	2800	—0.002	
9	+2.9	+0.8	2040	—0.001	+ 2.7	+ 1.6	3710	—	
Mittel				—0.0007	+0.0012				
Mittel beider Reihen: +0.00025.									

2) $CuSO_4$.

1. Reihe.					2. Reihe.			
No.	P_a .	P_e .	D .	v .	P_a .	P_e .	D .	v .
1	0.0	+0.2	90.8	+0.002	+0.2	+0.1	49.8	-0.002
2	+0.4	+0.5	110.0	+0.001	0.0	0.0	118.5	—
3	-0.3	-0.7	199.4	-0.002	[-1.6	-6.0	207.5	-0.022]
4	+0.2	+0.2	342.5	—	+0.2	+0.2	349.2	—
5	+2.1	+2.0	601.0	—	-0.1	0.0	593.2	—
6	-3.0	-2.5	987.0	+0.001	0.0	-0.5	998.0	-0.001
7	-4.7	-6.3	1300	-0.001	+1.5	+1.0	1300	—
8	+1.3	+0.8	1710	—	-1.8	-1.2	1710	—
9	+1.5	-0.3	2215	-0.001	-1.9	-1.4	2215	—
Mittel				0.0000	[-0.0028]			
					— 0.0004			
Mittel aus beiden Reihen: — 0.00020.								

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, liegen sowohl
die Potentialdifferenzen selbst, als auch ihre Ände-
rungen, mit Ausnahme eines einzigen Falles ($CuSO_4$

2. Reihe, No. 3)¹⁾, alle unter 1 0/0 der electromot. Kraft des ladenden Daniellelementes; es ist damit die Berechtigung nachgewiesen, dieselben als blosse Correctionsgrössen in Rechnung zu bringen, wie dies bei den vorgeführten Messungen in der pag. 36 angedeuteten Weise geschehen ist.

Die Beantwortung der Frage, ob bei den vorliegenden Widerstandsmessungen eine wirkliche Polarisation durch den Ladungsstrom stattgefunden, erhält man aus einer Vergleichung der Vorzeichen der einzelnen „*v*“. Nach Definition des Vorzeichens würde nun das negative einer Aenderung der Potentialdifferenz im Sinne einer Polarisation durch den Strom entsprechen. Eine Abwägung der negativen gegenüber den positiven ergibt jedoch (mit Ausschluss des abnormen Falles CuSO_4 2. Reihe No. 3), wie die Mittelwerte zeigen, kein ausgesprochenes Uebergewicht der erstern über die letztern, sondern vielmehr bis auf sehr geringe Differenzen ($1/4000$ Daniell) Unentschiedenheit des Vorzeichens. Wir dürfen daher annehmen, dass diese Variationen (*v*) andern zufälligen Ursachen (wie einseitige Erwärmung des Flüssigkeitswiderstandes u. s. w.) zuzuschreiben sind, dass also hier keine messbare Polarisation durch den Ladungsstrom stattfand. Die Anwendung von amalgamirtem Zink in Zinksulfat und reinem Kupfer in Kupfersulfat als Electroden-substanz kann demnach als zweckentsprechend für die gegebenen Dispositionen (grosser Widerstand und geringe Stromstärke) bezeichnet werden.

¹⁾ Die Ursache dieser Abweichung konnte leider nicht ermittelt werden.

b) Absolute Werte.

Im Folgenden sollen die bereits aufgeführten, relativen Werte für die Leitungsfähigkeit der untersuchten Salzlösungen auf absolutes Leistungsvermögen umgerechnet, sowie daraus behufs einer Vergleichung mit den Resultaten von *F. Kohlrausch* die dabei massgebenden Grössen, nämlich die auf Quecksilber bezogene spez. Leitungsfähigkeit und das spez. molekulare Leistungsvermögen bestimmt werden. Diese Operationen setzen jedoch die Kenntnis verschiedener Constanten voraus, deren Bestimmung ich zuerst zu erläutern habe.

1) **Electrische Capacität des Condensators** (in electromagnet. Masse). Ein Mittel zur Messung von C liefert uns die Formel 17) pag. 18, wenn wir dieselbe in der Form:

$$C = \frac{t_2 - t_1}{\log^{\text{nat}} \left(\frac{E - e_{t_1}}{E - e_{t_2}} \right)} \cdot W$$

anwenden, d. h.: Ist der Widerstand W in legalen Ohm bekannt, so kann nach der Methode der vorliegenden Arbeit die absolute Grösse der Capacität C dadurch bestimmt werden, dass man diese Capacität C während verschieden langer Zeiten ladet und die aufgenommenen Electricitätsmengen misst.

Um ein zuverlässiges Resultat in dieser Weise zu erhalten, musste natürlich der Widerstand W von der nämlichen Grössenordnung, wie diejenigen der Salzlösungen (also mindestens 10^5 Ohm), gewählt werden. Einen Drahtwiderstand dafür zu verwenden, wäre nicht ratsam gewesen, da ein solcher seiner so erheblichen

Grösse wegen durch beträchtliche Selbstinduction sowie eine wohl schon merkliche electr. Capacität Fehlerquellen hätte bedingen müssen. Ich entschied mich deshalb für einen Graphitwiderstand¹⁾, der folgendermassen hergestellt worden war. Ein auf einer mattgeschliffenen Glasscheibe gezogener Bleistiftstrich wurde so lange in bezug auf Länge und Breite variirt, bis sein Widerstand den Anforderungen einer genauen Messung mittelst des Condensators entsprach; alsdann wurden zur Herstellung endgültiger Contacte an dessen Enden kurze Glasröhrchen aufgekittet und mit Quecksilber gefüllt²⁾, sowie der Strich selbst zum Schutze gegen Feuchtigkeit u. s. w. mit einer 2. Glasscheibe zugedeckt und mit Kitt nach aussen hermetisch abgeschlossen. Die Zuleitungsdrähte zum Quecksilber waren ebenfalls in starre Verbindung mit dem Ganzen gebracht. Die Isolation bestand aus Paraffinplatten, auf die der Widerstand gesetzt wurde.

Die Versuchsanlage war folgende. Zwischen zwei Widerstandsmessungen mittelst der *Wheatstone'schen* Brücke wurde jeweilen eine solche mittelst des Condensators ausgeführt. Für die erstern diente ein *Siemens'scher* Stöpselrheostat, der eine Messbrücke mit dem genau controlirten Verhältniss 1:10 besass und im Ganzen 10,000 Q. E. enthielt, sowie ein zweiter Widerstandskasten von 51,900 Q. E. Die Widerstandsbestimmung geschah durch direkte Abgleichung und all-

¹⁾ Vergl. *Cohn*, Wied. Ann. 21, pag. 657.

²⁾ Ein solcher Contact erwies sich als genügend sicher, wenn nur dafür gesorgt wurde, dass während der Messungen der Widerstand an einem vollkommen ruhigen Orte aufgestellt war, da starke Erschütterungen allerdings Aenderungen im Contact und somit auch im Widerstande hätten zur Folge haben können.

fällige Interpolation. Um bei diesen Messungen ein Auftreten der Selbstinduction unschädlich zu machen, wurde in der Brückencombination immer zuerst der Hauptstromkreis (die Batterie) und dann erst die Brücke, in welcher sich das (sehr empfindliche) Galvanometer befand, geschlossen. Was die Widerstandsmessungen mittelst des Condensators betrifft, so wurden dafür genau die nämlichen Dispositionen beibehalten, wie sie bei den Bestimmungen der Leitungsfähigkeit der Salzlösungen angewandt worden waren und pag. 27 u. f. ausführlich beschrieben sind.

Nachfolgendes diene als Beispiel einer Capacitätsbestimmung. Es ergaben:

1. Widerstandsbestimmung mittelst der *Wheatstone'schen* Brücke $W = 573,000 \text{ Q. E.}$

Widerstandsmessung mittelst
des Condensators:

$$\text{für } \Delta t = 2^{\text{sec}} \quad Q = 0.30984$$

$$30950$$

$$\text{Mittel } 0.30967$$

2. Widerstandsbest. m. d. *W.-Br.*

$$W = 573,000 \text{ Q. E.}$$

$$\text{Mittel } 573,000 \text{ Q. E.}$$

$$= 540,550 \text{ leg. Ohm } (5.4055 \times 10^{14} \text{ abs.})$$

Daraus berechnet sich die Capacität

$$C = 5.1875 \times 10^{-15} = 5.1875 \text{ Mikrofaraad.}$$

Im Ganzen wurden 6 solche Bestimmungen von *C* (zu je 3 an 2 verschiedenen Tagen) ausgeführt:

$$1) \quad 5.188 \qquad 2) \quad 5.172$$

$$5.176 \qquad 5.182$$

$$5.177 \qquad 5.180$$

$$\text{Mittel } 5.180 \times 10^{-15} \qquad 5.178 \times 10^{-15}$$

$$\text{Hauptmittel } C = 5.179 \times 10^{-15}.$$

Die beinahe vollkommene Uebereinstimmung der beiden Mittel lässt auf eine genügende Constanz der Capacität schliessen.

Ist C bekannt, so können die Werte für q_{18} von pag. 45 bis 47 nach Formel 17) pag. 18 auf absolute Leitungsfähigkeit (K) umgerechnet werden durch Multiplikation mit dem Faktor:

$$\frac{C \times \text{Mod.}}{t_2 - t_1} = \frac{5.179 \times 10^{-15} \times 2.3026}{0.9997} = 1.1931 \times 10^{-14}$$

$$[\log (—) = \overline{14.07660}].$$

Zur Berechnung der auf Quecksilber bezogenen spez. Leitungsfähigkeit (k) muss ferner bekannt sein:

2) Die Widerstandscapacität der Widerstandsgefässe (γ).

Dieselbe ist definirt als Widerstand des Quecksilbers von O^0 , welches das betreffende Gefäss zwischen den Electroden ausfüllt¹⁾. Demnach ist, wie leicht ersichtlich, $k = \gamma \cdot K$, wenn γ (wie K) in absoluten Einheiten gegeben. Berücksichtigt man nun, dass der Widerstand einer Quecksilbersäule von 106 cm. Länge und 1 qmm. Querschnitt gleich ist 1 legalen Ohm, so kann aus den gegebenen Dimensionen der Widerstandsgefässe deren Capacität berechnet werden.

Für die vorliegenden Verhältnisse ergeben sich folgende Resultate. Dabei ist zu bemerken, dass der Querschnitt der Röhren durch mehrfache Kalibrirung ausgemessen worden war und, da im übrigen derselbe

¹⁾ *F. Kohlrausch*, Wied. Ann. 6, pag. 7, Anmerk. 2.

über die ganze Länge hin um höchstens 2% variirte, in die Rechnung der mittlere Querschnitt eingeführt wurde.

a) Längere Röhre (R I).

$$\text{Mittl. Querschnitt } (q) = 2.2201 \text{ qmm.}$$

$$\text{Länge} = 45.652 \text{ cm.}$$

$$\text{Daraus der Widerstand für Quecksilberfüllung} = \frac{45.652/106}{2.2201} \text{ l. Ohm} = 0.19400 \text{ l. Ohm.}$$

Dazu kommt noch der Widerstand in den beiden Bechergläsern. Die massgebenden Dimensionen sind:

$$\text{Eintauchende Electrodenfläche } (q_1) = 3445 \text{ qmm.}$$

$$\text{Abstand des Röhrenendes v. d. Electr. } (d) = 2.8 \text{ cm.}$$

Es kann dieser Teil als Conus mit den beiden Begrenzungsflächen q und q_1 qmm. und der Höhe d cm. angesehen werden. Ein solcher hat angenähert für Queck-

$$\text{silberfüllung einen Widerstand} = \frac{d/106}{\sqrt{q \cdot q_1}} \text{ l. Ohm}^1).$$

Also ist die Widerstandscapacität für ein Becherglas $= 0.00030$ l. Ohm.; somit der Gesamtwiderstand des Widerstandsgefäßes für Quecksilber oder dessen Widerstandscapacität $\gamma_1 = (0.19400 + 2 \times 0.00030) = 0.19460$ l. Ohm (0.19460×10^9 ; $\log(-) = 8.28914$).

¹⁾ Es wird dabei vorausgesetzt, dass der Strom jeden Querschnitt, parallel den Begrenzungsflächen, senkrecht durchsetzt, was streng genommen nicht richtig. Eine solche Annäherung ist jedoch hier erlaubt, da der Widerstand in den beiden Bechergläsern nur ein kleiner Bruchteil des gesammten beträgt (für R I 0.3%, für R II 0.6%).

β) Kürzere Röhre (R II).

Mittl. Querschnitt = 2.2320 qmm.

Länge = 25.140 cm.

Daraus Widerstandscapacität der Röhre = 0.10625 l. Ohm.

Wie oben:

Widerstandscap. d. beid. Bechergläser = 0.00060 „ „

Gesamtwiderstandscapacität $\gamma_2 = 0.10685$ l. Ohm
(0.10685×10^9 ; $\log(-) = 8.02876$).

Als Verhältnis $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, womit zur Reduction der Resultate für relat. Leitungsfähigkeit von R II auf R I (vergl. pag. 46) erstere zu multipliciren waren, ergibt sich 0.54906 ($\log(-) = \overline{1.73962}$).

Ich liess hier die Gelegenheit nicht vorbeigehen, für zwei Röhren von wesentlich verschiedenem Querschnitt (R I und R III) die berechneten Capacitäten durch Messung der Leitungsfähigkeit an ein und derselben Salzlösung zu controliren, um damit beiläufig eine Probe für die Genauigkeit der Methode zu erhalten. Für Röhre III waren:

Mittl. Querschnitt = 0.86585 qmm.

Länge = 45.620 cm.

Daraus Widerstandscapacität

der Röhre = 0.49706 l. Ohm.

Widerstandscapacität der beid.

Bechergläser = 2×0.00048 „ „

Gesamtwiderstandscapacität $\gamma_3 = 0.49802$ l. Ohm.
($\log(-) = \overline{1.69725}$).

Das Verhältnis $\frac{\gamma_3}{\gamma_1} = 2.5592$ musste sodann gleich sein dem umgekehrten Verhältnis der entsprechenden Leitungsfähigkeiten. Als Resultat der Messung der

rel. Leitungsfähigkeit mittelst des Condensators ausgeführt an einer Lösung von $ZnSO_4$ (Conctr. $c. 1:100$) ergab sich:

für R I $q_{14}^I = 0.13154$ (abzügl. Lösungsmittel und red. auf 14^0).

für R III $q_{14}^{III} = 0.05138$

Somit ist $\frac{q^I}{q^{III}} = 2.5602$, was mit $\frac{\gamma_3}{\gamma_1}$ bis auf 0.04% übereinstimmt¹⁾.

Wie aus den oben mitgeteilten Zahlen zu ersehen ist, war bei den vorliegenden Messungen keine so sorgfältige Fixirung der Electroden, sowie exacte Füllung der Bechergläser bis zu einer bestimmten Höhe nötig, wie bei den Untersuchungen von *F. Kohlrausch* (l. c.). Ueberhaupt dürfte diese directe Bestimmung der Widerstandscapacität, wie sie die Anordnungen bei meinen Messungen ermöglichten, wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit wohl auch zu den Vorteilen der Methode zu zählen sein.

Endlich ist zur Bildung des spez. molekularen Leitungsvermögens, des Quotienten aus der auf Quecksilber bezogenen Leitungsfähigkeit zum Molekulargehalt²⁾, zu bestimmen:

3) Der Molekulargehalt der Salzlösungen (m).

Derselbe bedeutet die in 1 Lit. der Lösung enthaltene Menge Salzes in Grammen geteilt durch das Aequivalentgewicht des Körpers (A)³⁾. Da die Angaben

¹⁾ Vergl. Beetz., Pogg. Ann., Ergänzungsband 125, pag. 126.

²⁾ l. c. pag. 193.

³⁾ l. c. pag. 172. Die Salze sind wasserfrei in Rechnung zu bringen.

der Concentrationen meiner Lösungen sich auf Lit. des Lösungsmittels beziehen, so müssen ihren Daten von pag. 33 erst auf Lit. der Lösung umgerechnet werden. Dazu war die Dichtebestimmung der einzelnen Lösungen notwendig. Diese führte ich mit Hülfe einer Quarzkugel aus, die in der Luft, im Wasser und in der betreffenden Lösung gewogen wurde. Nachfolgendes sind die Resultate dieser Messungen — direct bestimmt sind die Lösungen No. 5, 7 und 9, die übrigen interpolirt — bezogen auf 18° (Dichte des Wassers bei 18° = 0.9986).

No.	$ZnSO_4$.	$CuSO_4$.
1	0.9987	0.9987
2	0.9989	0.9989
3	0.9994	0.9991
4	0.9999	0.9998
5	1.0009	1.0009
6	1.0025	1.0028
7	1.0041	1.0047
8	1.0063	1.0073
9	1.0097	1.0112

Mit Hülfe dieser Daten können aus den frühern Angaben über die Lösungen (pag. 33) die in 1 Lit. der Lösung enthaltenen Gramme wasserfreien Salzes bestimmt und somit auch der Molekulargehalt (m) berechnet werden. Nachstehende Tabellen enthalten diese Umrechnungen. Dabei bedeutet V das Volumen der auf 1 Lit. Lösungsmittel hergestellten Lösung und (gr./Lit. Lösungsmittel) die darin gelöste Masse wasserfreien Salzes (das Krystallwasser bei $ZnSO_4$ zu 43.9%, bei $CuSO_4$ zu 36.1% der Masse der Salzkristalle angenommen).

$\frac{1}{2} ZnSO_4$. ($A = 80.58$)¹⁾

No.	$V^{Lit.}$	gr/Lit.	Lösungsmittel.	gr/Lit.	Lösung.	m .	$m^{1/3}$
1	1.0001		0.1234		0.1234	0.001531	0.1153
2	1.0003		0.3365		0.3364	0.004175	0.1610
3	1.0004		0.6728		0.6725	0.008346	0.2028
4	1.0009		1.233		1.2319	0.01529	0.2482
5	1.0017		2.240		2.236	0.02775	0.3028
6	1.0031		3.915		3.903	0.04843	0.3645
7	1.0045		5.590		5.565	0.06906	0.4103
8	1.0063		7.805		7.756	0.09626	0.4583
9	1.0089		11.124		11.026	0.1368	0.5153

$\frac{1}{2} CuSO_4$. ($A = 79.8$)

No.	$V^{Lit.}$	gr/Lit.	Lösungsmittel.	gr/Lit.	Lösung.	m .	$m^{1/3}$
1	1.0001		0.1406		0.1406	0.001761	0.1208
2	0.0003		0.3833		0.3832	0.004802	0.1687
3	1.0007		0.7665		0.7660	0.009599	0.2125
4	1.0010		1.4047		1.4033	0.01759	0.2600
5	1.0017		2.552		2.548	0.03193	0.3172
6	1.0028		4.462		4.449	0.05576	0.3820
7	1.0039		6.365		6.340	0.07946	0.4299
8	1.0053		8.901		8.854	0.1110	0.4805
9	1.0073		12.69		12.60	0.1579	0.5405

Die Grösse $m^{1/3}$, welche als relat. Mass für die mittl. Nähe benachbarter electrolytischer Moleküle aufgefasst werden kann, wird später zur bequemern graphischen Darstellung der Resultate benutzt werden (vergl. l. c. pag. 197).

Die folgenden Tabellen enthalten endlich die auf Quecksilber bezogenen, abgerundeten Werte der spez. Leitungsfähigkeit (k_{18}), sowie das spez. molekulare Leitungsvermögen $\left(\frac{k}{m}\right)$ der untersuchten Lösungen, berechnet aus den relat. Grössen q_{18} von pag. 45 bis 47. Ich füge hier noch die entsprechenden Werte von

¹⁾ Um keine weiteren Complicationen in die Vergleichung hineinzubringen, benutze ich hier die von *F. Kohlrausch* l. c. pag. 174 angegebenen Werte.

F. Kohlrausch (l. c. pag. 196) zur Vergleichung bei. Es sind dieselben in der Weise erhalten worden, dass die in Tabelle IV (l. c. pag. 196) aufgeführten $\frac{k}{m}$ als Ordinaten und $m^{1/3}$ als Abscissen aufgetragen und zu einer stetigen Curve verbunden wurden¹⁾, woraus dann die den Molekulargehalten der von mir benutzten Lösungen entsprechenden $\frac{k}{m}$ direct entnommen werden konnten. Die letzte Kolumne gibt jeweilen die Differenz (*D*) zwischen meinen Resultaten und denjenigen von *F. Kohlrausch* in ‰ an.

$\frac{1}{2} \text{ZnSO.}$

1. Reihe.

Nr.	$k_{18} \times 10^{10}.$	$(k_{18}/m) \times 10^8.$	<i>F. Kohlrausch.</i>	<i>D.</i>
1	136.5	891	885	+ 0.7 ‰
2	328.5	787	785	+ 0.3
3	595.2	713	705	+ 1.1
4	996.8	652	635	+ 2.6
5	1594	575	565	+ 1.7
6	2462	508	504	+ 0.8
7	3288	476	467	+ 1.9
8	4242	441	435	+ 1.4
9	5617	411	404	+ 1.7
Mittel				+ 1.36 ‰

2. Reihe.

1	137.2	896	+ 1.2 ‰
2	332.0	795	+ 1.3
3	602.4	722	+ 2.4
4	991.2	648	+ 2.0
5	1589	573	+ 1.4
6	2475	511	+ 1.4
7	3262	472	+ 1.1
8	4226	439	+ 0.9
9	5607	410	+ 1.5
Mittel			+ 1.47 ‰

¹⁾ Vergl. graph. Darstellung l. c. pag. 197.

$\frac{1}{2} Cu S O_4$

1. Reihe.

No.	$k_{18} \times 10^{10}$.	$(k_{18}/m) \times 10^8$.	<i>F. Kohlrausch.</i>	<i>D.</i>
1	154.6	878	889	— 1.3 ‰
2	367.7	766	768	— 0.3
3	656.9	684	680	+ 0.6
4	1082	615	604	+ 1.8
5	1734	543	529	+ 2.6
6	2682	481	470	+ 2.3
7	3507	441	442	— 0.2
8	4603	415	415	+ 0.0
9	6003	380	384	— 1.1
Mittel				+ 0.49 ‰

2. Reihe.

1	153.9	874	— 1.7 ‰
2	371.0	772	+ 0.5
3	658.1	686	+ 0.9
4	1082	615	+ 1.8
5	1742	546	+ 3.1
6	2668	478	+ 1.7
7	3540	446	+ 0.9
8	4621	417	+ 0.5
9	6039	383	— 0.2
Mittel			+ 0.83 ‰

Die Uebereinstimmung der Resultate kann in an-
betracht der gänzlichen Verschiedenheit der beiden
Methoden als eine befriedigende bezeichnet werden.
Uebrigens dürfte der Grund für die vorkommenden
Differenzen auch teilweise darin zu suchen sein, dass
die von mir benutzten, käuflichen Salze wohl nicht von
der ausgesuchten Reinheit, wie diejenigen von *F. Kohl-*
rausch gewesen sein mögen¹⁾.

Die Mittelwerte der beiden Reihen für $Zn S O_4$
und $Cu S O_4$ habe ich in der beigelegten Tafel II mit

¹⁾ Ich habe zwischen zwei verschiedenen Sorten käuflichen
Zinksulfats bei den grössern Concentrationen (7:1000 bis 2:100)
ganz erheb. Unterschiede (bis 4 ‰) constatiren können.

den Resultaten von *F. Kohlrausch* mit $\frac{k}{m}$ als Ordinaten und $m^{1/3}$ als Abscissen zur graphischen Darstellung gebracht. Daneben sind bei $ZnSO_4$ (Curve II und III) auch noch die Resultate der pag. 34 erwähnten Lösungen, zu welchen weniger reines Wasser als Lösungsmittel verwendet worden war, eingetragen.

Damit hoffe ich die Leistungsfähigkeit der vorgeführten Methode zur Messung grosser electrolytischer Widerstände dargetan zu haben. Ich bemerke noch, dass dieselbe auch für beliebige, andere, verdünnte Electrolyte zur Anwendung gebracht werden kann, wenn man die Zuleitung des Stromes, nach dem Verfahren von *Paalzow*¹⁾, auf electrolytischem Wege, z. B. mittelst Zinksulfat mit Zinkelectroden (durch eine poröse Scheidewand von der zu untersuchenden Flüssigkeit getrennt) vor sich gehen lässt, falls eine Verwendung des das Salz bildenden Metalls als Electrodensubstanz (wie z. B. hier bei $ZnSO_4:Zn$, $CuSO_4:Cu$, ferner $CdSO_4:Cd$ u. s. w.) nicht möglich ist.

¹⁾ *Paalzow* Pogg. Ann. 136, pag. 489.

II.

Untersuchung

über die

Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes

für verdünnte Electrolyte.

II

Untersuchung

von

Einwirkung des Lichtes auf

die veränderte Electrolit

Die bis jetzt über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte ausgeführten Arbeiten haben entweder die Frage unter Anwendung von Wechselströmen¹⁾ zu lösen gesucht oder beziehen sich bei gleichgerichteten Strömen auf concentrirte Salzlösungen und geringe Widerstände²⁾. In der vorliegenden Untersuchung dagegen soll eine Prüfung dieses Gesetzes für grosse Widerstände stark verdünnter Electrolyte bei Gleichstrom vorgenommen werden. Es entsprechen diese Verhältnisse ungefähr denjenigen, wie sie bei meinen „Widerstandsmessungen mittelst des Condensators“ vorgekommen sind.

Ich formulirte mir die Aufgabe dahin, zu prüfen, ob für ein und denselben electrolytischen Widerstand

¹⁾ *F. Kohlrausch*, Pogg. Ann., 138, pag. 370; *Oberbeck*, Wied. Ann. 6, pag. 210; *E. Cohn*, Wied. Ann. 21, pag. 646 (electrolytischer Widerstand c. 1600 Q. E.).

²⁾ *F. Kohlrausch*, Pogg. Ann. 138, pag. 374. Hier wird die Untersuchung mit Thermoströmen ausgeführt. Der betreffende electrolyt. Widerstand besteht aus einer Zinkvitriollösung (16.6 Gewichtsteile wasserfreien Salzes auf 100 Teile Lösung) und beträgt c. 10 Ohm. Die Grenzen der angewandten electromotorischen Kräfte sind 0.0₃23 bis 0.0₅23 Grove oder c. 0.0₃4 bis 0.0₅4 Volt, also die der Stromstärken 0.0₄4 bis 0.0₆4 Amp.

die Stromstärke genau proportional mit der Potentialdifferenz zwischen den Enden dieses Widerstands gehe oder, mit andern Worten, ob der electr. Widerstand (w) desselben eine Constante, d. h. von der Stromstärke (resp. Potentialdifferenz) unabhängige Grösse sei. Es handelte sich somit in erster Linie um die Herstellung verschiedener (wenigstens dem Verhältnisse nach) bekannter Potentialdifferenzen (ΔP); ferner um die Messung der daraus resultirenden Stromstärken (i). Die für die Untersuchung massgebende Grösse stellte sich sodann als Quotient $\frac{i}{\Delta P} \left(= \frac{1}{w} \right)$ dar, dessen Constanz zu prüfen war.

Als Electrolyt wurde eine Lösung von 7 Gewichtsteilen Zinksulfat in 1000 Teilen Wasser benutzt. Die Electroden bestanden aus gut amalgamirten Zinkplatten. Im übrigen verweise ich auf die in meiner Arbeit über: „Methode zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit verdünnter Electrolyte mittelst des Condensators“ (im folgenden mit „l. c.“ bezeichnet) pag. 27 beschriebene Einrichtung des Flüssigkeitswiderstands, die mit der hier angewandten vollständig übereinstimmt. Der electr. Widerstand (w) dieser Zusammenstellung betrug c. 10^6 leg. Ohm. Eine allfällige „Polarisation“ der Electroden¹⁾ wurde auf dem nämlichen Wege, wie die zu beobachtende Stromstärke, direct gemessen und als Correction in Rechnung gebracht. Um eine Vergleichung der einzelnen, durch die Messung gefundenen Werte von i möglich zu machen, mussten dieselben auf eine bestimmte Temperatur des Electrolyten (16°) reducirt werden. Dazu wurde die Formel: $i_{16} = i_t (1 + 0.0217 (16 - t))$ (vergl.

¹⁾ Vergl. l. c. pag. 37, Anmerk. 1 und pag. 49.

l. c. pag. 42) benutzt. Die Stromstärke i ist nämlich hier proportional zur Leitungsfähigkeit des Electrolyten, weil bei der beträchtlichen Grösse des Flüssigkeitswiderstandes der übrige Widerstand der Leitung dagegen vernachlässigt werden konnte.

Die Herstellung kleiner Potentialdifferenzen geschah mit Hülfe einer Stromverzweigung (siehe Taf. I Fig. IV). In den Stromkreis einer galvanischen Batterie (b) war ein auf einer festen Unterlage straff gespannter, c. 180 cm. langer und 0.6 mm. dicker Neusilberdraht (AB) eingeschaltet. In einer Zweigleitung, die von dem Endpunkte A und dem beweglichen Contacte C abgenommen wurde, befand sich der electrolytische Widerstand (w) nebst einem Galvanometer (g) zur Messung der resultirenden Stromstärken (i). Der Contact C bestand aus einer Kupferschneide und war an einem der Länge des Drahtes nach verschiebbaren, mit Bleiklötzen beschwerten Schlitten befestigt. Eine damit verbundene Marke gestattete, die Einstellung desselben auf einer längs des Drahtes angebrachten Millimeterscala abzulesen. Um einen möglichst sichern Contact zu erzielen, wurde die Schneide (vor jedem Versuche) sorgfältig amalgamirt.

Im Hauptstromkreise waren noch folgende Apparate eingeschaltet: 1) Zur absoluten¹⁾ Messung und Controlirung der Stromstärke eine für Spiegel-, Fernrohr- und Scalen-Ablesung eingerichtete Tangentenbussole (T), die mehrere Systeme von Drahtwindungen mit verschiedenem Radius und verschiedener Windungszahl besass und

¹⁾ Eine genaue absol. Messung war übrigens nicht notwendig, da es sich mehr blos um eine Feststellung der Grössenordnung handelte.

deshalb Ströme von ca. 0.02 bis 2^{amp} zu messen gestattete, und 2) ein Rheochord (*r*) zur Compensirung allfälliger Stromstärkeschwankungen während einer Versuchsreihe.

Der Messdraht war auf Grund einer genauen Calibrirung (nach der Methode von *Strouhal* und *Barus*, Wied. Ann. X, pag. 326) in 10 unmittelbar aneinanderstossende Stücke gleichen Widerstands eingeteilt. Um eine Beurteilung der Sicherheit der Schneideneinstellung zu ermöglichen, führe ich die Resultate derselben hier vor.

Teilstrecke.	1. Calibrirung.	2. Calibrirung.	Diff.	Mittel.
I	171.1 mm.	171.1 mm.	0.0	171.1 mm.
II	3.5	3.3	+ 0.2	3.4
III	3.2	3.4	— 0.2	3.3
IV	3.7	3.5	+ 0.2	3.6
V	3.5	3.4	+ 0.1	3.4
VI	3.4	3.4	0.0	3.4
VII	3.6	3.6	0.0	3.6
VIII	3.7	3.7	0.0	3.7
IX	3.3	3.3	0.0	3.3
X	3.3	3.3	0.0	3.3

Dass die Teilstrecke I eine von den übrigen wesentl. verschiedene Länge besitzt, erklärt sich aus dem Umstande, dass der Endpunkt der Scala nicht genau mit demjenigen des Drahtes (*A*) zusammenfiel. Der Gesamtwiderstand aller 10 Teilstrecken betrug 1.276 leg. Ohm, also derjenige einer einzelnen 0.1276 Ohm.

Bezeichnet nun *I* die constante Stromstärke im Hauptkreise, *I'* zwischen *A* und *C* und *i* im Nebenschluss, ferner *n* die Anzahl der zwischen *A* und *C* liegenden Teilstrecken und *w* den Widerstand einer einzelnen derselben, so ist:

$$I = I' + i \text{ oder, weil } i = I' \cdot \frac{n \cdot w}{w}, I = I' \left(1 + \frac{n \cdot w}{w} \right).$$

Nach gegebenen Dispositionen ist jedoch der 2. Teil der Klammergrösse zu vernachlässigen (10^{-6} gegenüber 1); somit ergibt sich für die Potentialdifferenz zwischen A und C :

$$\underline{AP} = I' \cdot n \cdot \omega = \underline{I \cdot n \cdot \omega}.$$

Aus dieser Relation geht hervor, dass die getroffenen Dispositionen eine Variation der Potentialdifferenz nach bekannten Verhältnissen auf zwei Arten ermöglichen. Erstens konnte jeweilen für eine bestimmte, constante Stromstärke I mit Hülfe der 10 gleichen Theilstrecken des Messdrahtes eine Aenderung von AP vom 1 bis 10fachen Werte erzielt werden — die auf ein solches Intervall sich beziehenden Messungen bildeten sodann jeweilen eine besondere Versuchsreihe — ferner liessen sich Potentialdifferenzen von anderer Grössenordnung durch entsprechende Abänderung von I herstellen, indem die Anzahl der die Batterie bildenden Daniell oder der Widerstand der Hauptleitung variirt wurde. Um dabei die einzelnen Versuchsreihen in Anschluss an einander zu bringen, wurde bei der Wahl der betreffenden Stromstärken darauf gesehen, dass immer die der nachfolgenden Reihe den 10fachen Wert derjenigen der vorausgehenden betrug, so dass jeweilen der Endpunkt der letztern mit dem Anfang der erstern zusammenfiel.

Die resultirenden Stromstärken (i) wurden, da ja tatsächlich das Verhältniss derselben für die vorliegende Untersuchung massgebend war, nur relativ gemessen. Das Galvanometer, das ich hiezu benutzte, war ähnlich wie das in l. c. pag. 32 beschriebene (mit astatischem Nadelpaar und Doppelspulen) eingerichtet. Die Empfindlichkeit desselben konnte durch Einschaltung von

mehr oder weniger Drahtwindungen, sowie feinere oder gröbere Astasirung des Nadelpaars nach Bedürfnis variirt werden. Um eine allfällige Polarisation im Flüssigkeitswiderstande auf ein Minimum herabzudrücken, wurde mittelst des ersten Ausschlages gemessen, weil infolge der geringen Dämpfung des Galvanometers die Einstellung der Nadel auf constanten Ausschlag zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte. Dabei blieb die Zweigleitung (*i*) bei *s* (s. Fig.) jeweilen nur so lange geschlossen, bis die erste Elongation erfolgt war. Die Beobachtung des Ausschlagswinkels geschah mittelst Fernrohr, Spiegel und Scala ($D=2300$ mm.).

Da bei diesen Messungen relativ grosse Ausschläge (im Max. bis 700 mm. auf 2300 mm. Distanz) vorkamen, so wurde vor allem eine Aichung des Galvanometers vorgenommen. Eine solche liess sich in der nämlichen Art und Weise, wie die eigentlichen, die vorliegende Untersuchung bildenden Messungen, mittelst des eingetheilten Messdrahtes ausführen. An Stelle des Flüssigkeitswiderstandes wurde ein metallischer von circa 80,000 Q. E. gesetzt, sowohl um *i* gegenüber *I'* verschwindend klein zu machen (vergl. pag. 69), als auch die Verhältnisse der Dämpfung möglichst denjenigen bei eingeschaltetem Electrolyten gleich zu gestalten. Die Grösse der Stromstärke *I* des Hauptstromkreises wählte ich so, dass für gleiche Werte von *n* ähnliche von *i*, also ähnlich grosse Ausschläge am Galvanometer, wie bei den eigentlichen Messungen, resultirten; ebenso wurden auch die nämlichen Einstellungen auf dem Messdrahte benutzt.

Die Resultate einer solchen Aichung wurden jeweilen mit den Galvanometerausschlägen als Ordinaten und den correspondirenden „*n*“, deren Verhältniss eben dem

wirklichen Verhältnis der resultirenden Stromstärken i entsprach, als Abscissen in einer Kurve graphisch dargestellt, woraus sodann für jeden weitem Ausschlag der entsprechende, relative Wert von i entnommen werden konnte.

Als Beispiel einer am Electrolyten ausgeführten Messreihe führe ich die in nachfolgender Tabelle unter I zusammengestellten Beobachtungen vor. Die dabei angewandte Stromstärke I betrug 1.796 amp.; somit variierte die Potentialdifferenz ΔP von 0.2292 Volt. bis 2.292 Volt (i von c. 0.2×10^{-6} bis 2×10^{-6} amp.) für $n = 1$ bis $n = 10$.

Unter „s“ stehen die den verschiedenen „n“ entsprechenden Galvanometeraus schläge¹⁾. Dieselben sind hier (wie auch bei allen übrigen Messungen) als Mittel aus einer gleichen Anzahl Ausschläge nach beiden Seiten zu betrachten. Die folgende Columne, mit „p“ überschrieben, enthält die vor jeder einzelnen Messung am Flüssigkeitswiderstande bei unterbrochenem Hauptstrom I beobachteten Potentialdifferenz (Polarisation). „S“ bedeutet sodann den um diesen Betrag corrigirten Wert von s und „S₁₆“ das von der unter „t“ angegebenen, am Electrolyten beobachteten Temperatur auf 16° (nach Formel v. pag. 66) reducirte S, sowie „j“ die entsprechende, der Aichungscurve des Galvanometers entnommene, relative Grösse der Stromstärke i . Die letzte Columne vor dem Doppelstrich endlich enthält den für die vorliegende Untersuchung massgebenden Quotienten $\frac{j}{n}$ (= prop. zu

$$\frac{i}{\Delta P}, \text{ resp. } \frac{1}{w}).$$

¹⁾ Die Einstellung auf 10 Teilstrecken wurde am Schluss deswegen wiederholt, um eine Controle über die Constanz der Empfindlichkeit des Galvanometers zu erhalten.

Ausserdem sind unter II die Endresultate einer zweiten, genau ebenso ausgeführten Messreihe, sowie daneben die Combination von I und II mit den Abweichungen vom Mittel (δ) angegeben.

<i>n.</i>	I.							II.	Mittel von I u. II.	
	<i>s.</i>	<i>p.</i>	<i>S.</i>	<i>t.</i>	<i>S</i> ₁₆	<i>j.</i>	$\frac{j}{n}$	$\frac{j}{n}$	$\frac{j}{n}$	δ
10	+648.6	+0.8	647.8	15.01 ⁰	661.5					
1	61.3	0.8	60.5	11	61.7	48.1	48.10	48.00	48.05	— 0.03
2	122.9	0.9	122.0	31	123.8	96.0	48.00	47.90	47.95	— 0.13
5	316.1	0.9	315.2	51	318.5	240.3	48.06	48.04	48.05	— 0.03
8	523.1	0.9	522.2	69	525.7	385.7	48.21	48.11	48.16	+ 0.08
10	660.1	0.9	659.2	83	661.6	481.6	49.16	48.22	48.19	+ 0.11

Mittel 48.08

Grösste Abweichung vom Mittel ($\delta_{\max}$) = 0.27 %.

In ganz analoger Weise wurden die übrigen Messreihen (paarweise) ausgeführt und deren Endresultate mit Berücksichtigung einer entsprechenden Galvanometerraichung berechnet. Dieselben sind wie folgt:

$I=0.1796$ amp.

$\Delta P=0.02292$ Volt. ($i=c. 2 \times 10^{-8}$ amp.) für $n=1$.

<i>n.</i>	$\frac{j}{n}$	δ .
1	47.04	— 0.12
2	47.01	— 0.15
5	47.29	+ 0.13
8	47.19	+ 0.03
10	47.26	+ 0.10

Mittel 47.16 $\delta_{\max.} = 0.32\%$.

$I=0.01796$ amp.

$\Delta P=0.002292$ Volt. ($i=c. 2 \times 10^{-9}$ amp.) für $n=1$.

<i>n.</i>	$\frac{j}{n}$	δ
1	13.90	— 0.04
2	13.94	+ 0.00
5	13.95	+ 0.01
10	13.96	+ 0.02

Mittel 13.94 $\delta_{\max.} = 0.28\%$.

Schliesslich sollte die Untersuchung noch auf grössere electromotorische Kräfte ausgedehnt werden. Zu diesem Zwecke benutzte ich 100 sorgfältig präparirte Normal-Daniell¹⁾ mit einer mittl. Dichte für $ZnSO_4$ von 1.08 und $CuSO_4$ 1.17 (mittl. electromotorische Kraft pro Element = 1.1 Volt.) Dieselben wurden direct mit dem electrolytischen Widerstande und Galvanometer zu einem geschlossenen Stromkreis verbunden. Um auch hier, wenigstens einigermaßen, Anschluss an die frühern Reihen zu bekommen, brachte ich sie in Gruppen von 2, resp. 20 Elementen, in verschiedenen Combinationen im Intervalle von 2 bis 20, resp. 20 bis 100, zur Anwendung. Die zwei daraus resultirenden Versuchsreihen wurden ebenfalls paarweise ausgeführt. Da durchschnittlich der Widerstand eines einzelnen Daniells sicher unter 10 Ohm lag, so musste sogar bei einer Variation von 20 auf 100 Elemente die daraus entstehende Widerstandsänderung des Stromkreises gegenüber dem eingeschalteten electrolytischen Widerstande von 10^6 Ohm kleiner als $\frac{1}{1000}$ ausfallen, durfte also vernachlässigt werden.

Zur Strommessung wurde ein mit Ringmagnet und Kupferdämpfung versehenes *Wiedemann'sches* Galvanometer verwendet, dessen Spulen eine sehr grosse Anzahl Windungen aus feinem Neusilberdraht enthielten. Ich benutzte hier den constanten Ausschlag, resp. dessen trigonometrische Tangente, da infolge der starken Dämpfung derselbe sehr rasch erhalten werden konnte. Die Beobachtungen wurden mittelst Fernrohr, Spiegel und Scala ($D = 2200$ mm.) ausgeführt; die trigonometrische

¹⁾ Vergl. l. c. pag. 28: Ueber Behandlung des Ladungselementes.

Tangente des Ausschlagswinkels α , resp. die derselben proportionale Grösse des corrigirten Ausschlags σ , liess sich somit nach der bekannten Formel: $tg(\alpha) = \frac{\sigma}{2D}$
 $= \frac{1}{2D} \cdot \left(s - \frac{s^3}{(2D)^2} \right)$ berechnen (vergl. l. c. pag. 26).

Eine Aichung wäre eigentlich unter den vorliegenden Verhältnissen nicht notwendig gewesen, da, wie schon erwähnt, ein *Wiedemann'sches* Galvanometer mit einem Magnetring von circa 15 mm. Durchmesser und Drahtspulen von c. 5 cm. Radius benutzt wurde und dabei nur mässig grosse Ausschlagswinkel (300 bis 400 mm. auf 2200 mm. Distanz) vorkamen. Ich habe aber der Sicherheit halber dennoch eine solche vorgenommen. Es wurde dazu in gleicher Weise wie früher der eingeteilte Messdraht benutzt. Die Aichung konnte daher zugleich als Controle für die Genauigkeit der Einstellungen auf demselben dienen. In diesem Sinne gebe ich hier das Resultat derselben an.

$n.$	σ	$\frac{\sigma}{n}$	δ
1	30.5	30.50	0.00
2	61.1	30.55	+ 0.05
5	152.4	30.48	— 0.02
8	243.9	30.49	— 0.01
10	304.9	30.49	— 0.01
Mittel		30.50	$\delta_{\max.} = 0.16 \%$

Es durfte somit wirklich die Grösse σ als relatives Mass der Stromstärke angesehen werden.

Als Beispiel einer am Electrolyten vorgenommenen Untersuchung diene diejenige Messreihe, bei welcher die Combination von 2 bis 20 Daniell zur Anwendung kam. Diese Elemente wurden vor und nach der Mes-

sung mittelst eines Galvanometers mit grossem Widerstand in Gruppen von je zweien mit einander verglichen. Zur Uebersicht über die Constanz derselben führe ich hier in nachstehender Tabelle die relativen Werte (e) ihrer electromotorischen Kräfte vor.

Gruppe.	Vor	Nach der Messung.	Mittel.
	$e.$	$e.$	$e.$
1	181.8	181.85	181.83
2	1.8	1.95	1.88
3	1.7	1.85	1.78
4	0.95	0.8	0.88
5	1.95	2.05	2.00
6	1.7	1.8	1.75
7	1.85	1.95	1.90
8	1.8	1.9	1.85
9	1.65	1.65	1.65
10	1.65	1.65	1.65

Aus diesen Gruppen bildete ich für die Untersuchung folgende Zusammenstellungen (wobei n die Anzahl der Gruppen bezeichnet):

$n.$	Gruppe.
1	1
2	1 und 2
5	1 bis 5
8	1 „ 8
10	1 „ 10

Die den verschiedenen n entsprechenden electromotorischen Kräfte (E) konnten, wie nachstehende Tabelle zeigt, aus den oben angegebenen Mittelwerten der einzelnen Gruppen berechnet werden. Die letzte Zeile derselben enthält die in Procenten ausgedrückten Differenzen (d) der Quotienten $\frac{E}{n}$ für $n=2, 5, 8$ und 10 gegenüber $n=1$. Dieselben mussten bei den Grössen $\frac{j}{n}$, wie sie aus der entsprechenden, am Electrolyten

ausgeführten Versuchsreihe erhalten wurden, um solche untereinander vergleichbar zu machen, als Correctionen (mit umgekehrtem Vorzeichen) angebracht werden.

$n.$	1	2	5	8	10
$E.$	181.83	363 71	908.37	1453.87	1817.17
$\frac{E}{n}.$	181.83	181.85	181.67	181.73	181.72
$d.$		+0.01 ‰	−0.09 ‰	−0.06 ‰	−0.06 ‰

Die Resultate der zugehörigen, am Flüssigkeitswiderstand vorgenommenen (ersten) Messreihe sind in nachfolgender Tabelle unter I in ähnlicher Weise wie früher zusammengestellt. Dabei bedeutet $\left(\frac{j''}{n}\right)$ den um die oben angegebene Grösse d reducirten Wert von $\left(\frac{j}{n}\right)$.

Unter II steht ferner das Endresultat der in analoger Weise ausgeführten, zweiten Reihe, sowie daneben die Combination von I und II.

$n.$	$\sigma.$	$p.$	I.					II.	Mittel von I. u. II.	
			$\Sigma.$	$t.$	$\Sigma_{16}=j.$	$\frac{j}{n}$	$\frac{j'}{n}$	$\frac{j''}{n}$	$\frac{j''}{n}$	δ
1	+28.8	−0.1	28.9	16.77 ⁰	28.4	28.40	28.40	28.38	28.39	+ 0.02
2	57.6	0.1	57.7	80	56.7	28.35	28.35	28.43	28.39	+ 0.02
5	144.2	0.1	144.3	84	141.7	28.34	28.37	28.39	28.38	+ 0.01
8	230.7	0.1	230.8	88	226.5	28.31	28.33	28.35	28.34	− 0.03
10	288.6	0.1	288.7	92	283.0	28.30	28.32	28.33	28.33	− 0.04
Mittel									28.37;	
										$\delta_{\max.} = 0.14 \text{ ‰}.$

In entsprechender Weise erhielt ich aus den 2 übrigen Messreihen, die für das Intervall 20 bis 100 Daniell mit Gruppen von 20 Elementen (also $n=1$ bedeutet 20 Dan.) ausgeführt wurden, folgendes Schlussresultat,

$n.$	$\frac{j''}{n}$	$\delta.$
1	81.43	+ 0.14
2	81.32	+ 0.03
3	81.28	— 0.01
4	81.26	— 0.03
5	81.17	— 0.12

Mittel 81.29; $\delta_m = 0.17\%$.

Um eine umfassende Uebersicht über sämtliche Resultate zu ermöglichen, habe ich endlich noch die Quotienten der vier letzten Reihen auf die in der ersten zu Grunde liegende (relat.) Masseinheit reducirt und so alle zu einer einzigen, zusammenhängenden Reihe vereinigt. Es konnte nämlich der letzte Punkt der ersten Reihe (= 13.96) mit dem ersten der 2. (= 47.04) absolut gemessen als identisch betrachtet werden, da beide unter Anwendung der nämlichen electromotorischen Kraft erhalten worden waren; es war also der Factor zur Reduction der 2. auf die 1. Reihe durch das Verhältniss $\frac{13.96}{47.04} = 0.2968$ gegeben. Analog wurde die 3. auf die (reduc.) 2. u. s. w. zurückgeführt. Es durfte diese Operation begreiflicherweise auch auf die beiden letzten Reihen angewandt werden, obschon dort der Anschluss nicht ein so exacter, wie bei den übrigen, war.

Zusammenstellung.

<i>E. M. K.</i>	$\left(\frac{j}{n}\right)$	$\delta.$
0.00229 Volt.	13.90	— 0.11
2 ×	13.94	— 7
5 ×	13.95	— 6
0.0229	13.96	— 5
0.0229	(13.96)	
2 ×	13.95	— 6
5 ×	14.03	+ 2
8 ×	14.00	— 1
0.229	14.03	+ 2
0.229	(14.03)	
2 ×	14.00	— 1
5 ×	14.03	+ 2
8 ×	14.06	+ 5
2.29	14.07	+ 6
2.2	(14.07)	
2 ×	14.07	+ 6
5 ×	14.06	+ 5
8 ×	14.04	+ 3
22	14.04	+ 3
22	(14.04)	
2 ×	14.02	+ 1
3 ×	14.01	± 0
4 ×	14.01	± 0
5 × 22 = 110 Volt.	13.99	— 2

Mittel 14.01

Die aus dieser Zusammenstellung sich ergebende Tatsache, dass die unter „ δ “ angeführten Abweichungen vom Mittel alle von gleicher Grössenordnung und nur geringem Betrage sind, ferner ihre Vorzeichen im Verlaufe der Reihe keine bestimmte Regelmässigkeit auf-

weisen, lässt erkennen, dass wir es hier mit keiner systematischen Abweichung zu tun haben; denn eine solche hätte sich innerhalb eines so beträchtlichen Intervalles ohne Zweifel in deutlich ausgesprochener Gesetzmässigkeit geltend machen müssen. Es sind diese Differenzen vielmehr auf Beobachtungsfehler zurückzuführen. In diesem Falle ergibt sich als mittlerer Fehler einer einzelnen Beobachtung allgemein

$f = \sqrt{\frac{\sum(\delta^2)}{N-1}}$, wenn N die Anzahl der Beobachtungen (hier = 20) bezeichnet, also für die vorliegenden Verhältnisse $f = 0.04(7)$ oder 0.3% , ferner als wahrscheinlicher Fehler $w = f \times \frac{2}{3} = 0.03$ oder 0.2% ¹⁾, was so ziemlich der zu erwartenden Genauigkeit der angewandten Methoden entsprechen dürfte.

Es kann somit das Resultat der vorliegenden Arbeit wie folgt zusammengefasst werden: Die Grösse $\left(\frac{j}{n}\right)$ oder die dazu proportionale electr. Leitungsfähigkeit des Electrolyten, also auch sein Widerstand, zeigt sich in dem zur Untersuchung gekommenen Intervall (von c. 0.002 bis 100 Volt. oder 2×10^{-9} bis 10^{-4} amp., also vom 1 bis 50,000fachen Werte) als unabhängig von der erregenden electromotorischen Kraft, resp. durchfliessenden Stromstärke, d. h. **das Ohm'sche Gesetz behält auch für grosse electrolytische Widerstände in der Form von stark verdünnten Salzlösungen seine volle Gültigkeit.**

¹⁾ In der Tat liegen gleich viel Werte von δ , nämlich je 9, ihrer absoluten Grösse nach unter, wie über dem wahrscheinlichen Fehler von 0.03.

Tafel I.

Fig. I.

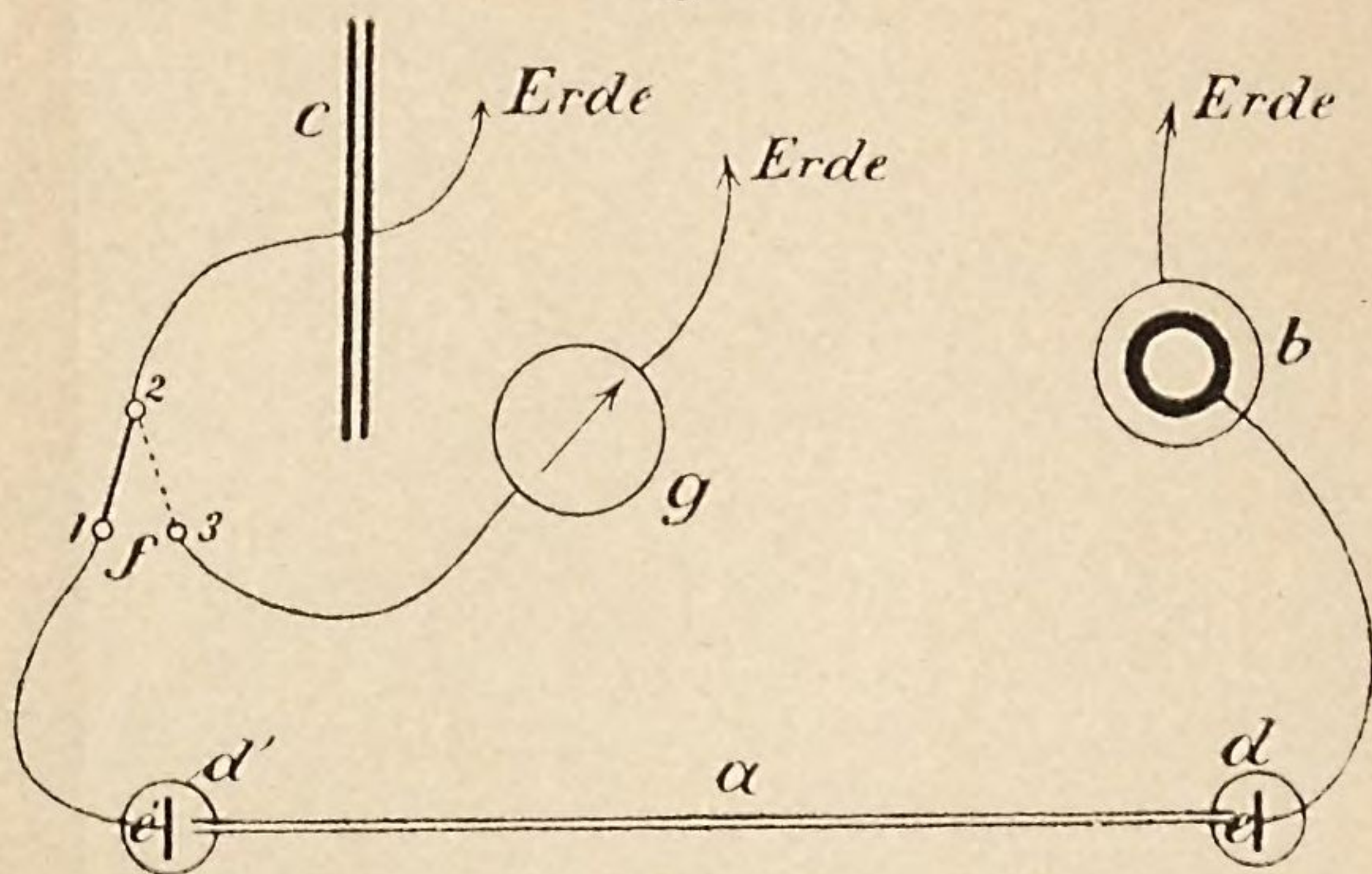


Fig. II.

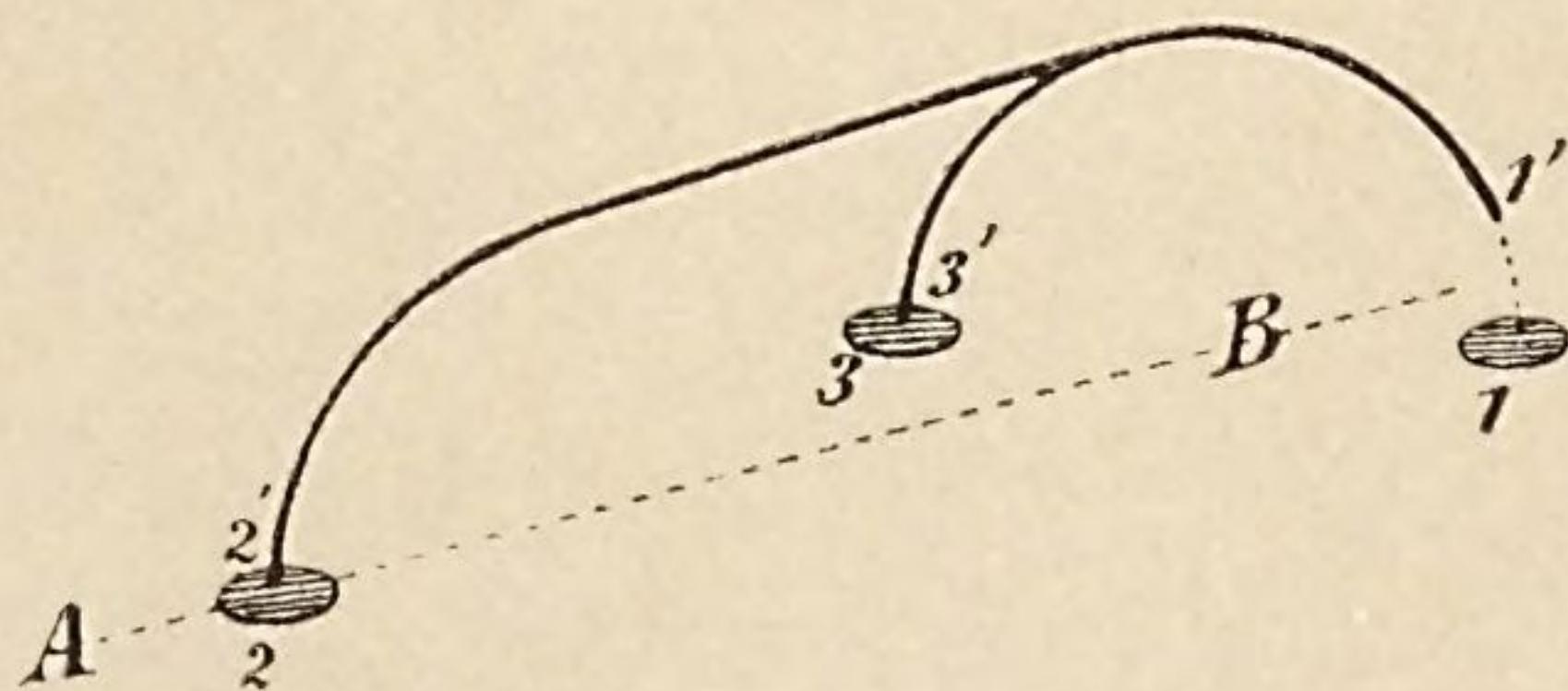


Fig. III.

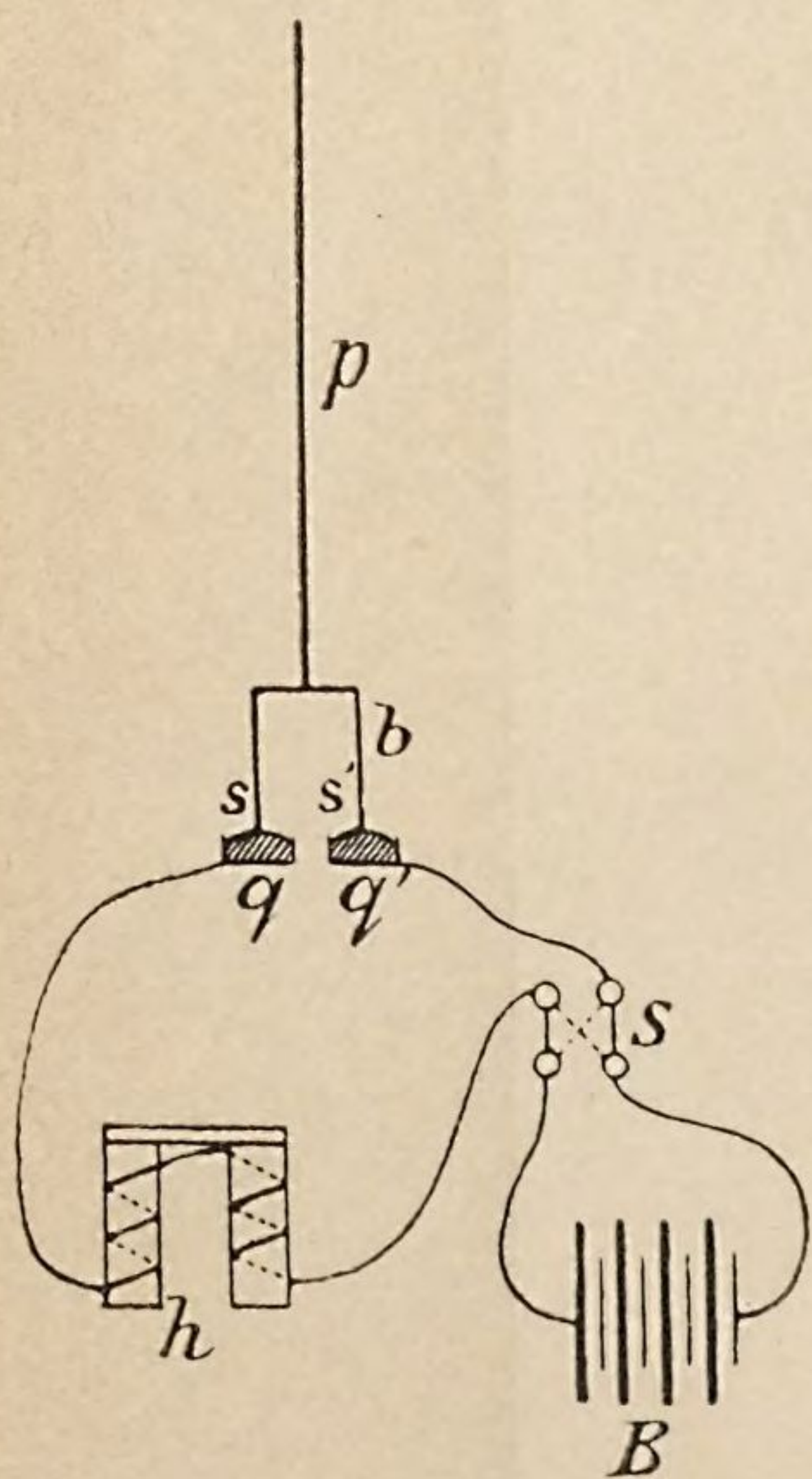
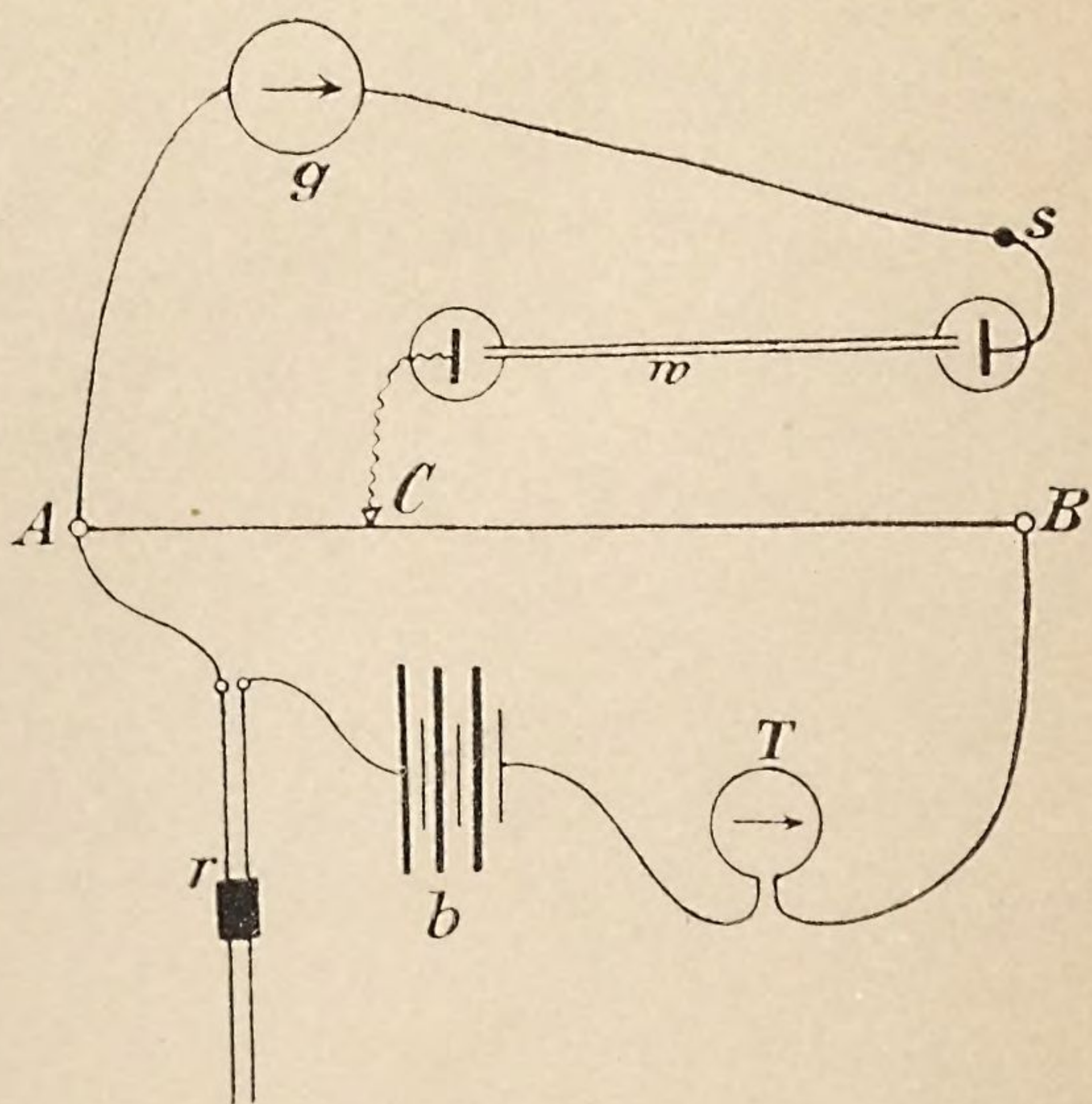
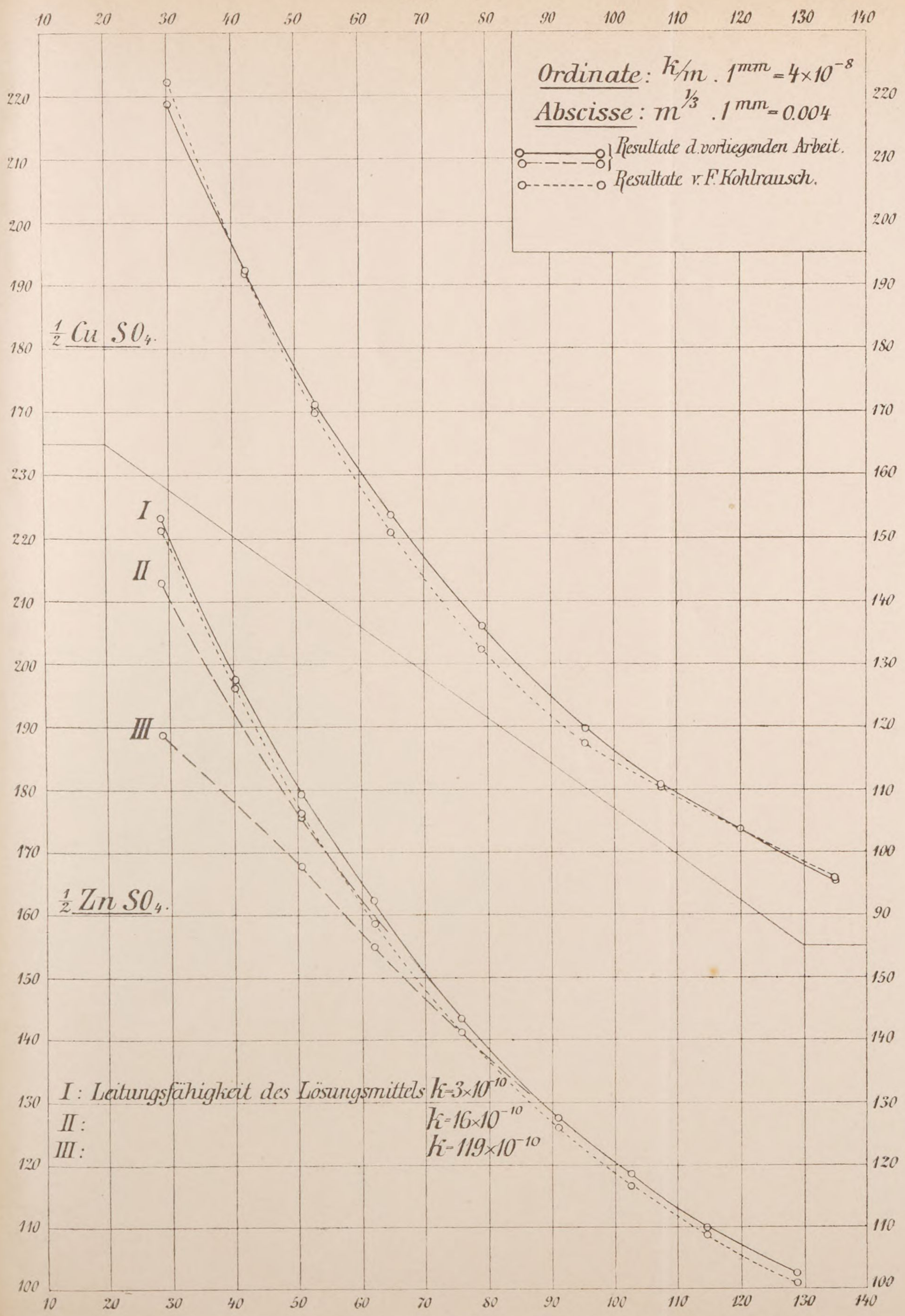


Fig. IV.





Sulzberger, Carl

Methode zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit verdünnter Electrolyte
mittelst des Condensators und Untersuchung über die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für verdünnte Electrolyte Inaug. Diss

Uster - Zürich 1889

Phys.sp. 47 x#Beibd.2

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11902647-6